

**CONTRIBUTION
A L'ETUDE DU SYSTEME $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$**

THESE
présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par
Juan Alberto SANCHEZ
de
BOLIVIE

Thèse No 1813

Genève
Service Rapide Offset

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**CONTRIBUTION
A L'ETUDE DU SYSTEME $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$**

THESE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

Juan Alberto SANCHEZ
de
BOLIVIE

Thèse No 1813

Genève
Service Rapide Offset

1978

La Faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs R. MONNIER, professeur honoraire et directeur de thèse, et G. BIENVENU, docteur ès sciences (chef du département d'électrochimie et de chimie minérale, Battelle, Genève), autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 8 juin 1977

Le Doyen:
Jean MULLER

Thèse No 1813



Les recherches faisant l'objet de la présente thèse ont été effectuées sous la direction du professeur Robert Monnier, dans les laboratoires de Chimie et électrochimie appliquées de l'Université de Genève.

J'exprime ma gratitude au professeur R. Monnier pour ses judicieux conseils, sa disponibilité et pour les encouragements qu'il m'a prodigués tout au long de mon travail.

Je remercie également Monsieur Gérard Bienvenu, de Battelle, Genève, de l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant d'en faire partie du jury de thèse.

A MES PARENTS

A MA FEMME

TABLE DES MATIERES

1. <u>Introduction</u>	1
1.1. Situation du problème	1
1.2. Le carbure de calcium	2
1.2.1. Caractéristiques physiques et chimiques	2
1.2.1.1. Propriétés physiques	2
1.2.1.2. Polymorphisme	4
1.2.1.3. Propriétés chimiques	6
1.2.2. Caractéristiques thermodynamiques	7
1.3. Le chlorure de calcium	8
1.3.1. Caractéristiques physiques et chimiques	10
1.3.1.1. Propriétés physiques	10
1.3.1.2. Propriétés chimiques	11
1.4. Le système $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$	11
1.4.1. Aspect thermodynamique	12
1.4.2. Aspect électrochimique	14
2. <u>Partie expérimentale</u>	17
2.1. Produits de départ	17
2.1.1. Synthèse du carbure de calcium	17
2.1.1.1. Contrôle de la pureté	20
2.1.2. Déshydratation du chlorure de calcium	24
2.1.2.1. Analyse et contrôle de la pureté	26
2.2. Etudes sur la constitution du système $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$	27
2.2.1. L'analyse thermique	27
2.2.1.1. Appareillage	28

2.2.1.2. Technique des mesures	33
2.2.1.3. Le diagramme $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$	34
2.2.1.3.1. Mode opératoire et résultats	34
2.2.1.3.2. Discussion	43
2.2.1.4. Le diagramme $\text{CaCl}_2\text{-Ca}$	48
2.2.1.4.1. Mode opératoire et résultats	53
2.2.1.4.2. Discussion	58
2.2.1.5. L'analyse thermique du CaC_2 pur	61
2.2.1.5.1. Résultats et discussion	62
2.2.2. Dissociation thermique du CaC_2 pur et en solution dans le CaCl_2	69
2.2.2.1. Mode opératoire	69
2.2.2.2. Résultats et discussion	71
2.2.2.2.1. Décomposition du CaC_2 pur	71
2.2.2.2.2. Décomposition du CaC_2 en solution dans CaCl_2	73
2.2.3. Distillation des mélanges $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$ et $\text{CaCl}_2\text{-Ca}$	78
2.2.3.1. Appareillage	81
2.2.3.2. Mode opératoire	81
2.2.3.3. Résultats	83
2.2.3.4. Discussion	87
2.3. Electrolyses des mélanges $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$	89
2.3.1. Appareillage	90
2.3.2. Mode opératoire	93
2.3.3. Résultats	93
3. <u>Résumé et conclusions générales</u>	100
Références.	105

1. Introduction

1.1. Situation du problème

Pour diverses raisons, notamment par suite de l'intérêt fondamental et industriel qu'ils présentent, les systèmes CaCl_2 -halogénures alcalins ou alcalino-terreux font l'objet depuis plusieurs décennies de nombreuses études. Celles-ci sont plus particulièrement basées sur la structure ionique de ces systèmes et sur les propriétés réductrices du CaCl_2 qu'ils contiennent.

C'est ainsi qu'il a été possible, par voie électrochimique, surtout à partir du système CaCl_2 - CaCl_2 , d'obtenir du graphite électrolytique à l'anode et du Ca à la cathode (1), de carburer des aciers (2) et de déterminer, au moyen d'une pile ayant ce système comme électrolyte, l'activité du carbone dans les aciers (3,4).

On a pu aussi obtenir de nombreux métaux, en ajoutant leurs halogénures à ces systèmes ; il s'agit évidemment uniquement de métaux qui dans les conditions d'opération sont plus nobles que le calcium. Parmi ceux-ci, on peut mentionner le magnésium et les métaux alcalins (5, 6, 7, 8) par voie directe et Ta, Ti, Zr, Al, Hf, Nb, etc. par voie indirecte (9).

En dépit des nombreux travaux effectués sur ces systèmes, beaucoup d'incertitudes et de lacunes sur leurs propriétés et leur comportement persistent encore actuellement.

L'objet de ce travail est justement de chercher à améliorer nos connaissances des propriétés et du comportement de l'un des plus importants de ces systèmes : CaCl_2 - CaCl_2 .

Pour cette étude, nous nous sommes tout d'abord efforcés d'obtenir des produits de départ aussi purs que possible et les avons toujours sévèrement contrôlés par analyse chimique. Nous avons alors entrepris de déterminer le diagramme d'équilibre CaCl_2 - CaCl_2 principalement par analyse thermique, ce qui nous a d'ailleurs amenés très rapidement à étudier la décomposition thermique de CaCl_2 pur et en solution de CaCl_2 et à établir une partie du diagramme de phases du système CaCl_2 -Ca.

Enfin, pour terminer, on a examiné le comportement électrochi-

mique de ce système du point de vue pratique et tenté d'élucider les phénomènes aux électrodes par chronopotentiométrie.

1.2. Le carbure de calcium

Le carbure de calcium, CaC_2 , a été préparé et reconnu pour la première fois en 1862 par Wöhler (10) qui l'obtint par hasard en chauffant à haute température un alliage Ca-Zn avec du charbon, dans le but d'obtenir du calcium métallique. Le procédé industriel de préparation de ce composé par réduction de la chaux avec le carbone au four électrique ne se développa que trente années plus tard à la suite des travaux de Moissan (11) et après que l'on eût réussi à obtenir les températures nécessaires à l'aide de l'énergie électrique.

Le carbure de calcium reste une matière première très importante pour l'industrie chimique, bien que sa principale utilisation comme source d'acétylène soit maintenant en compétition avec les nouvelles méthodes de fabrication de C_2H_2 . Ce produit a d'ailleurs d'autres utilisations parmi lesquelles on peut mentionner : la fabrication de la cyanamide calcique, engrais et intermédiaire de l'industrie chimique, la désulfuration et la désoxydation des fontes, aciers, cuivre, bronzes, laitons, etc., ainsi que l'obtention d'alliages Pb-Ca et de certains métaux comme le Mg, Na, Cu, à partir de leurs oxydes ou de leurs chlorures. En raison de son affinité pour l'eau, le carbure de calcium est aussi employé comme détecteur d'humidité et comme desséchant.

1.2.1. Caractéristiques physiques et chimiques

1.2.1.1. Propriétés physiques

Le carbure de calcium industriel est toujours très impur, sa teneur en chaux peut aller jusqu'à 20 % et celle des autres impuretés, essentiellement le carbone libre et les composés entre S, Fe, Si, P, N, et Al, peut varier entre 5 et 10 %. Les essais de transformation du carbure technique en carbure pur n'ont pas donné des résultats satisfaisants jusqu'à présent (12).

Le composé CaC_2 est bien défini ; il ne dissout ni le calcium ni le carbone à l'état solide (13). La nature ionique du solide et l'existence d'unités C_2^{-2} ont été montrées par Stackelberg (14) puis confirmées par Schmidt (15), les ions calcium étant dans leur état normal d'oxydation. La distance C-C a été déterminée avec précision par Atoji et col. (16) ; elle est de $1.20 \text{ \AA}$, égale à la longueur de la triple liaison acétylénique.

La couleur du carbure de calcium varie selon la qualité du produit. Le carbure industriel est en général gris ou brun foncé alors que le produit pur est jaune ou brun clair. Les surfaces des cassures se ternissent rapidement à l'air et deviennent blanches par formation de chaux.

La température de fusion du carbure de calcium pur estimée par extrapolation du liquidus des diagrammes de fusion CaO-CaC_2 établis par Ruff et col. (17) et Aall (18) est de 2300°C . Des mesures plus récentes de Juza et col. (19) donnent 2160°C .

Le poids spécifique calculé à l'aide des paramètres cristallographiques est de 2.23 pour le CaC_2 I tétragonal et 2.17 pour les variétés CaC_2 II triclinique et CaC_2 III monoclinique (20) (cf. "Polymorphisme" ci-dessous). Des mesures de la densité ont été effectuées sur des mélanges de carbure et de chaux en diverses proportions et, par extrapolation, la densité du carbure pur a été estimée. Ainsi on a obtenu un poids spécifique de 2.1998 pour le CaC_2 I pur, 2.1501 pour le CaC_2 II pur et des valeurs intermédiaires pour les mélanges de différentes formes cristallines (19,20).

Le carbure de calcium est conducteur de l'électricité déjà à la température ordinaire. La conductivité augmente avec la température. Aall (21) donne pour la conductivité à 0°C et 20°C les valeurs de 1.37 et $1.5 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectivement, avec un coefficient de température de 0.0047. La conductivité est fortement influencée par les impuretés, en particulier, elle augmente avec la teneur en chaux (21,22).

D'après Aall, la dureté du carbure de calcium est de 5.5 kg Monotron, correspondant à environ 40 degrés Brinell.

1.2.1.2. Polymorphisme

Le polymorphisme du carbure de calcium fait l'objet de nombreuses recherches depuis plus d'un demi-siècle (23, 24, 25). Actuellement, on admet l'existence de quatre formes cristallines (25) ; une cinquième forme annoncée par Nast et Pfab (26) a été sérieusement mise en doute par Bredig (27). La variété courante de carbure de calcium, appelée CaC_2I , cristallise dans le système tétragonal centré ; elle est stable entre 25 et 450°C environ et métastable au-dessous de 25°C ; sa structure a été déterminée par Stackelberg (28) et confirmée par Atoji (29) et Atoji et col. (16) par diffraction neutronique.

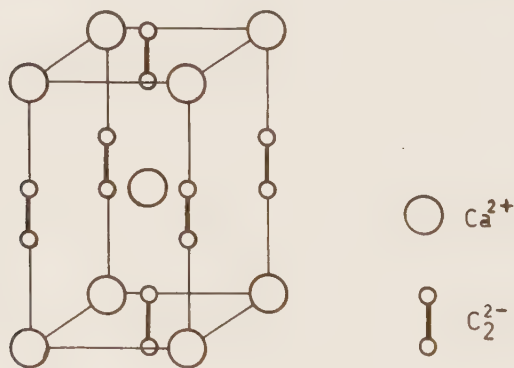


Fig. 1.- Structure type de CaC_2I tétragonal (16).

Les modifications suivantes ont été découvertes par Frank, Bredig et col. (20) et Bredig (30) ; leurs structures ont été étudiées par Vannerberg (31a, 31b), Atoji (25) et Borchert et col. (32).

- 1) CaC_2II triclinique, stable seulement au-dessous de 25°C , métastable entre 25 et 200°C environ.
- 2) CaC_2III monoclinique, instable à toute température, métastable au-dessous de 450°C ; il se forme par refroidissement de la forme IV lorsque le carbure est très pur ; par broyage, la forme III peut

donner CaC_2I ou CaC_2II selon la température de cette opération.

3) CaC_2IV cubique à faces centrées, stable au-dessus de 450°C .

Les courbes énergie libre-température de la figure 2 montrent schématiquement les relations entre ces formes allotropiques et les transitions observées par Bredig (30, 33).

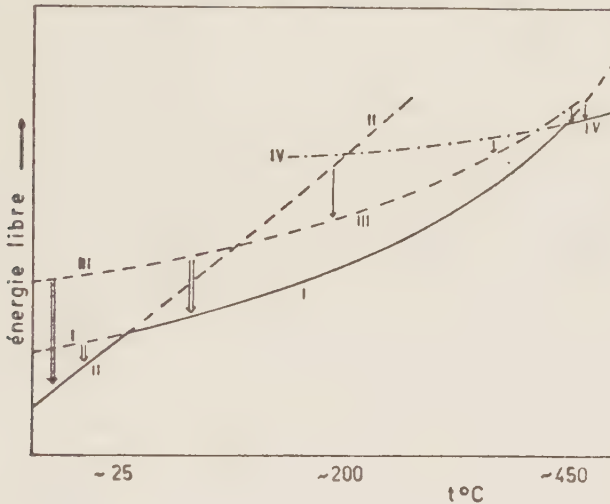


Fig. 2.- Polymorphisme de CaC_2 (30, 33): — stable; --- méta-stable; - - - instable; ↓ trans. thermique; ⇓ trans. par broyage.

L'accord n'est cependant pas complet à ce sujet ; pour Borchert et col. (32), CaC_2III serait tétragonal et la seule forme stable en dessous de 435°C ; CaC_2I et CaC_2II , tétragonaux également, seraient des modifications métastables obtenues à partir de III sous l'effet de la pression. Ces formes métastables passeraient, au chauffage, à la forme III près de 350°C .

Mentionnons également, l'opinion de Schroder et col. (34), basée sur des études de diffraction de rayons X, selon laquelle le broyage du carbure de calcium détruit en partie au moins le réseau cristallin en fournissant un produit partiellement amorphe.

En ce qui concerne l'énergie mise en jeu lors de ces transformations, Bredig a calculé à partir de courbes de refroidissement

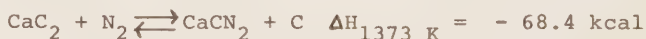
la chaleur correspondant à la transformation $\text{CaC}_2\text{IV} \rightarrow \text{CaC}_2\text{III}$, elle est de 0.6 ± 0.2 kcal par mole de carbure à 450°C (30).

Kelley (35) et Moore (36) ont mesuré la chaleur spécifique d'un carbure technique à 91 % ; la variation d'enthalpie accompagnant la transformation à $447 \pm 5^\circ\text{C}$, calculée à partir de ces mesures, est de 1.33 kcal par mole (36, 37). Selon Bredig (27), cette valeur correspond à la transition d'un mélange $\text{CaC}_2\text{I}-\text{CaC}_2\text{III}-\text{CaC}_2\text{II}$ en CaC_2IV cubique.

1.2.1.3. Propriétés chimiques

Le carbure de calcium est un corps très réactif. Parmi les réactions les plus importantes, indiquons l'action de l'eau, liquide ou vapeur, qui décompose le carbure de calcium à température ordinaire avec dégagement d'acétylène et formation de CaO ou Ca(OH)_2 selon les conditions de l'opération.

Le carbure de calcium réagit avec l'azote élémentaire entre 800 et 1200° en formant la cyanamide calcique selon la réaction exothermique,



qui est l'objet depuis fort longtemps d'un procédé industriel.

L'alcool réagit à 180°C en formant l'éthylate de calcium avec dégagement d'acétylène.

Le CaC_2 a des propriétés réductrices intéressantes ; en fait, c'est le Ca provenant de la décomposition de ce composé qui est le véritable agent de réduction, le C simultanément libéré ne jouant généralement aucun rôle dans ces réactions. La différence de variation d'énergie libre entre une réaction de réduction avec Ca et avec CaC_2 est donc le ΔG° de décomposition du CaC_2 . Ces valeurs sont celles données par la courbe en trait plein de la figure 3 changées de signe. Par exemple, à 1300°K la différence sera, pour n'importe quelle réduction, d'environ 22.5 kcal. Les calculs nous montrent que le pouvoir réducteur de CaC_2 se situe entre Ca et Si. En pratique, le carbure de calcium réduit les chlorures de sodium, de potassium, de magnésium, de plomb, de zinc, de nickel et les chlorures et fluorures alcalinoterreux. Il permet l'obtention du magné-

sium, du baryum, de l'aluminium, du cuivre, du fer, du manganèse, du chrome, du nickel et du plomb à partir des oxydes ou des sulfures.

Le carbure de calcium est décomposé par l'oxygène à chaud ; à 800°C il se forme de la chaux et du carbone. D'après Airapetyants et col. (38) le seul gaz sans effet sur le carbure au-dessus de 800°C est l'argon sec.

1.2.2. Caractéristiques thermodynamiques

Les valeurs thermodynamiques du carbure de calcium, publiées par différents expérimentateurs, ont été examinées de manière critique par Ancey-Moret et col. (39) et recueillies sous une forme pratique par Barin et Knacke (40). Nous avons prélevé de ces tables les caractéristiques suivantes :

- Entropie du solide à 25°C : $S_{298}^{\circ} = 16.8 \text{ cal.deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$

- Grandeurs de formation standard à 25°C à partir des éléments, selon la réaction $\text{Ca}_{(s)} + 2 \text{C}_{(\text{graphite})} = \text{CaC}_{2(s)}$

variation d'enthalpie standard de formation :

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} = - 14.2 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

variation d'énergie libre standard de formation :

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} = - 15.4 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

variation d'entropie standard de formation :

$$\Delta S_{f,298}^{\circ} = 4.1 \text{ cal.deg.}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

La figure 3 montre la variation, avec la température, de l'énergie libre standard de formation du carbure de calcium à partir des éléments dans leur état stable à la température considérée pour une pression d'une atmosphère. Nous y avons fait figurer également une énergie libre de formation non standard, en tenant compte de l'énergie libre de condensation du calcium au-dessous de son point d'ébullition normal (1762°K). Ces valeurs correspondent bien à celles déterminées expérimentalement par Cuthbert, Faircloth et col. (13).

La courbe des pressions de vapeur du Ca à l'équilibre au-dessus de CaC_2 en fonction de la température est donnée par la figure 22.

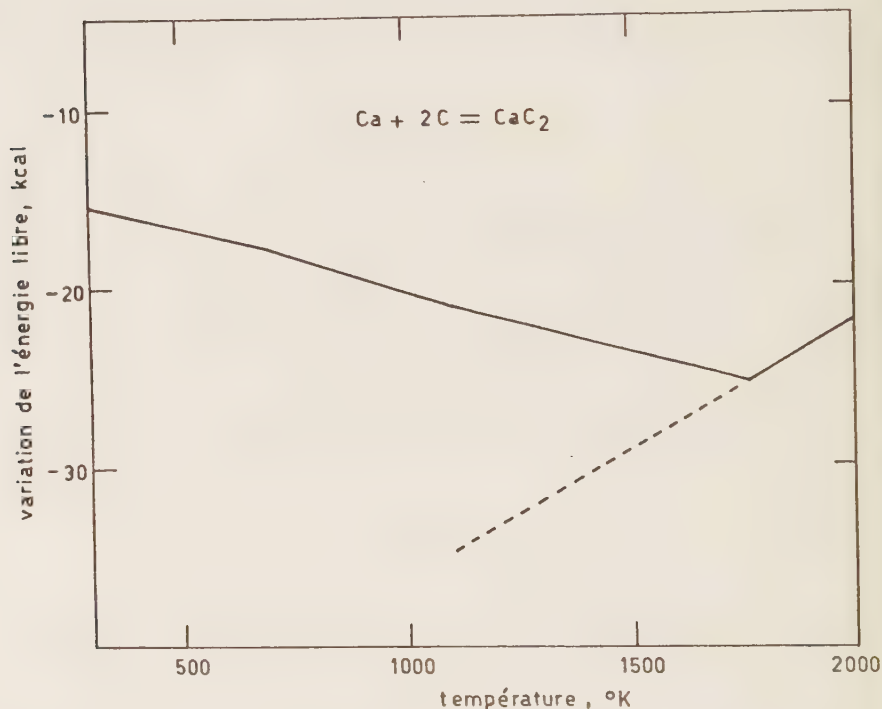


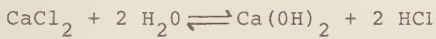
Fig. 3.- Variation de l'énergie libre de formation d'une mole de CaC_2 en fonction de la température (40). — ΔG_f^0 ; --- ΔG_f à partir de Ca gaz.

1.3. Le chlorure de calcium

Le chlorure de calcium se trouve dans la nature à l'état de chlorocalcite, d'hydrophilite et, accompagné du chlorure de magnésium, de tachydrile $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$; il se trouve également à l'état dissous dans l'eau de mer et dans des eaux minérales.

Commercialement, le chlorure de calcium est un sous-produit bon marché de l'industrie chimique, en particulier du procédé Solvay. Il est principalement employé pour la préparation de saumures réfrigérantes, pour le salage des routes en hiver, pour éviter la poussière des routes non goudronnées et, dans certains cas, comme additif du ciment.

Le système $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ est représenté sur la fig. 4 (41) ; on distingue six hydrates : un hexa, trois tétra, un bi et un mono-hydrate. La préparation de CaCl_2 anhydre est assez délicate à cause de la réaction d'hydrolyse



pratiquement impossible à éviter par chauffage, même dans le vide, du chlorure de calcium hydraté.

Les principales propriétés du chlorure de calcium anhydre, nous intéressant plus particulièrement dans ce travail, sont indiquées dans les paragraphes suivants.

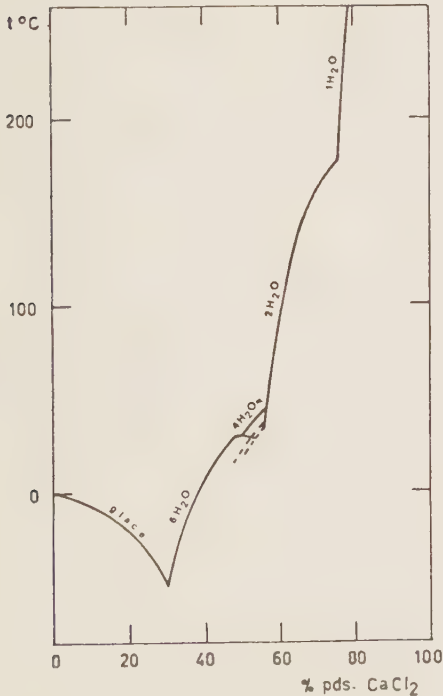


Fig. 4.- Système $\text{H}_2\text{O-CaCl}_2$ (41).

1.3.1. Caractéristiques physiques et chimiques

1.3.1.1. Propriétés physiques

Le chlorure de calcium anhydre (PM 110.99) est un sel ionique appartenant au système tétragonal (type rutile).

La température normale de fusion à 1 at donnée par JANAF (42) est de 772°C . L'enthalpie molaire de fusion correspondante calculée est de $6.82 \pm 0.2 \text{ kcal.mole}^{-1}$; calorimétriquement, Dworkin et col. (43) trouvent $6.78 \pm 0.1 \text{ kcal.mole}^{-1}$.

Le chlorure de calcium liquide se comporte essentiellement comme un conducteur ionique. Les grandeurs électrochimiques, telles que la conductivité spécifique et le nombre de transport, ont été déterminées par différents auteurs (44).

La densité du chlorure de calcium varie avec la température selon les expressions (44) :

$d(\text{g.cm}^{-3}) = 2.209 - 1.176 \times 10^{-4} T(^{\circ}\text{K})$, pour le solide entre 298 et 1038 degrés Kelvin, et

$d(\text{g.cm}^{-3}) = 2.5261 - 0.4225 \times 10^{-3} T(^{\circ}\text{K})$ pour le liquide entre 1060 et 1230 degrés Kelvin.

Des mesures plus récentes (45, 46) ont confirmé la validité de ces équations.

La pression de vapeur du liquide entre 1100 et 1300°K environ, est donnée par la formule (47) :

$$\log P(\text{atm}) = -13568/T(^{\circ}\text{K}) + 6.339$$

La température d'ébullition calculée à partir des données thermodynamiques (42) se situe autour de 1935°C , avec une enthalpie de vaporisation de $56.2 \text{ kcal.mole}^{-1}$. On trouve dans les tables JANAF les caractéristiques thermodynamiques du chlorure de calcium à toutes températures. A 25°C , on a les valeurs suivantes :

$$\Delta H_{f,298}^{\circ} = -190.2 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} = -178.8 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$\Delta S_{f,298}^{\circ} = -38.2 \text{ cal.deg.}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

1.3.1.2. Propriétés chimiques

Le chlorure de calcium anhydre est un produit très hygroscopique. Il se dissout dans l'eau et l'alcool avec un grand dégagement de chaleur. Chauffé sans précaution, il est décomposé par la vapeur d'eau selon



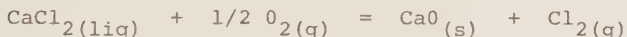
ou



selon la température.

Cette réaction débute vers 425-450°C ; elle est favorisée par une élévation de la température et par certaines additions telles que la silice et l'alumine. L'hydrolyse du chlorure de calcium par la vapeur d'eau, en présence ou non d'adjuvants, a fait l'objet d'une étude thermodynamique et pratique (48).

Selon Briner et Gagnaux (48) la réaction suivante



se passe au-dessus du point de fusion de CaCl_2 en dépit de sa variation d'énergie libre positive non négligeable. Cela peut s'expliquer par le fait que le Cl_2 gazeux est éliminé de l'enceinte de réaction au fur et à mesure de sa formation. L'amélioration de cette réaction par l'addition de SiO_2 provient certainement de la formation d'un silicate de calcium, ce qui rend moins positive la variation de l'énergie libre.

Les réactions entre des chlorures alcalins et alcalino-terreux et divers métaux des mêmes groupes ont fait l'objet d'études, notamment par Feschotte-Ostertag (49) et Rinck (50). L'équilibre peut s'exprimer par la réaction générale



dans laquelle, Me_2 est plus noble que Me_1 .

1.4. Le système CaCl_2 - CaC_2

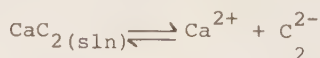
1.4.1. Aspect thermodynamique

En 1923 déjà, Guntz et Benoit (51) avaient indiqué, sans présenter de données quantitatives, que le carbure de calcium se dissout dans l'hydruure de calcium fondu, soit pur, soit additionné de son chlorure, et qu'il est possible de séparer, par électrolyse de ce bain, le carbone à l'anode et le métal à la cathode.

Krase et Yee (52), en 1924, ont montré que la décomposition thermique du carbure de calcium à 900 et 1100°C est plus rapide en présence de chlorure de calcium ; sans fournir d'autres précisions, ces auteurs suggèrent un effet catalytique du CaCl_2 lors de la dissociation du CaC_2 en ses éléments.

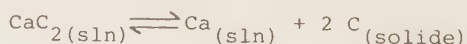
Ce n'est qu'en 1961 que Barber et Sloan (53) ont, les premiers, mesuré la solubilité du CaC_2 dans divers sels fondus par analyse chimique du liquide en équilibre avec du carbure technique (environ 85 % CaC_2). Dans le cas du CaCl_2 , ces auteurs trouvent une solubilité de 10.4 % molaire CaC_2 à 820°C.

Maillot et Morris (1972) ont étudié le système CaC_2 - CaCl_2 avec du carbure impur c'est-à-dire contenant CaO , par analyse thermique simple (AT) au refroidissement (54). Selon la composition des échantillons, ces auteurs observent un à quatre effets thermiques qu'ils attribuent au fait que le système est devenu ternaire : CaC_2 - CaO - CaCl_2 (fig. 5). Cependant, l'analyse chimique de ces mélanges montre la présence de Ca métallique en faible quantité à côté de CaO (jusqu'à 5 % mole), CaC_2 , CaCl_2 et C insoluble. Par extrapolation à CaO nul, sans tenir compte du Ca présent, l'eutectique du binaire CaC_2 - CaCl_2 se situerait près de 740°C à 10 % mole CaC_2 . La ligne du liquidus riche en CaCl_2 trouvée par ces auteurs est en bon accord avec l'abaissement cryoscopique d'une solution idéale, en absence de solution solide, calculé en admettant pour le soluté un indice de Van't Hoff de 1 suivant le modèle d'ionisation



le solvant contenant déjà des ions Ca^{2+}

La présence de calcium métallique se justifie d'après Aksaranova, Dosaj, Morris et col. (55) par l'équilibre en solution



Gentaz, Bienvenu et Boussiba (56, 57) ont déterminé par analyse chimique la composition des mélanges fondus CaC_2 - CaO - CaCl_2 en équilibre avec un excès de carbure de calcium technique (72 % CaC_2 -22 % CaO) sous atmosphère d'azote. Les solubilités ainsi obtenues sont données ci-dessous

$t^{\circ}\text{C}$	842	900	950	1000
% mol. CaC_2	4.41	7.48	11.66	13.75
% mol. CaO	23.3	19.8	16.0	19.3

D'après ces auteurs, la solubilité de la chaux dans le chlorure de calcium n'est pas influencée par la présence de CaC_2 et, réciproquement, la solubilité du carbure dans le chlorure de calcium n'est pas affectée par la présence de CaO ; il s'ensuit que les concentrations de CaO et CaC_2 données ci-dessus sont les mêmes que celles des binaires CaO - CaCl_2 et CaC_2 - CaCl_2 à la température correspondante. Nous avons porté sur la figure 5 ces valeurs pour comparaison avec les déterminations précédemment citées. On observe une certaine incohérence sur laquelle nous reviendrons ultérieurement.

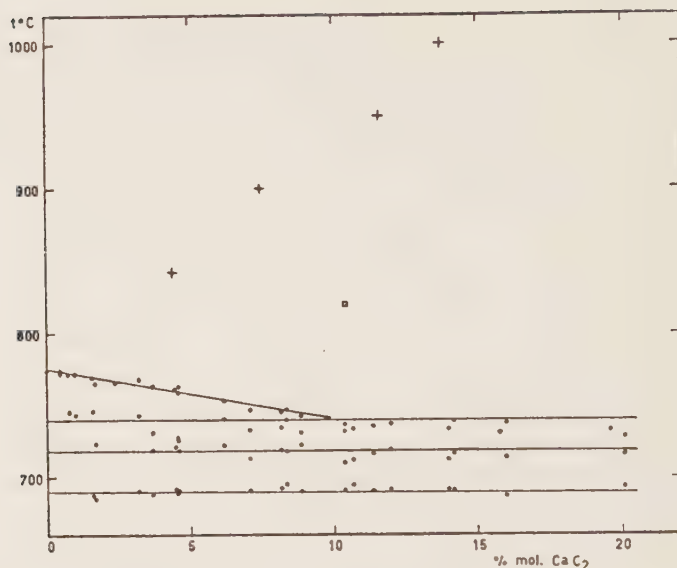
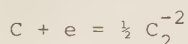


Fig. 5.- Diagramme de solubilité $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$: $\square$ Barber et col. (53);
—• Maillot et Morris (54); + Gentaz et col. (56, 57).

1.4.2. Aspect électrochimique

Le système $\text{CaC}_2\text{-CaCl}_2$ a fait l'objet d'études électrochimiques notamment par Morris et col. Ainsi, Morris et Harry (1) ont effectué l'électrolyse de ces mélanges entre 800 et 1200°C. Le carbure était directement synthétisé dans CaCl_2 fondu par addition de calcium métallique et de graphite. Les mélanges fondus soumis à l'électrolyse contenaient toujours un peu d'oxyde jusqu'à 2 % en mole et un peu de Ca dissous. Ils obtenaient ainsi à l'anode un dépôt de carbone sous forme de graphite et, à la cathode, le calcium métallique. Les rendements anodiques en courant, calculés sur la base de la décharge de l'ion C_2^{-2} , étaient proches de 100 % entre 1000 et 1200°C dans un domaine de densités de courant de 67 à 268 mA/cm^2 et de 80-90 % pour des densités de courant plus faibles. Ces rendements tombent même à 31 % pour une température de 800°C.

Dans une étude ultérieure, Hawker et Morris (3), électrolysant un mélange fondu $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$ avec une anode en acier, observent une forte carburation de celle-ci et une variation importante de la tension aux bornes du dispositif. Cette observation a conduit ces auteurs à la construction d'une pile de concentration permettant d'étudier les propriétés thermodynamiques des aciers en utilisant ceux-ci comme anodes, la cathode étant en graphite, avec un électrolyte constitué de mélanges $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$. Les compartiments anodique et cathodique étaient séparés par un tamis en nickel afin d'empêcher la convection et la diffusion de particules de carbone de la cathode à l'anode. Cette cellule était admise réversible du fait que la force électromotrice développée était reproductible et indépendante du temps. La réaction d'équilibre électrode-électrolyte proposée est

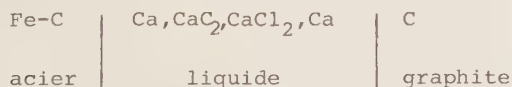


alors que la f.e.m. réversible de la pile peut s'exprimer par

$$E = - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{C}}$$

L'activité du carbone dans les solutions solides Fe-C calculée à partir de ces mesures est inférieure aux valeurs publiées dans la littérature.

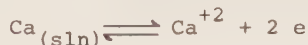
Entre-temps, Aksaranan et col. (55) avaient confirmé la présence de calcium métallique dissous, dans les solutions de carbure dans le chlorure de calcium, et Salzano et col. (58) avaient suggéré une conductivité partiellement électronique dans une pile galvanique semblable, mais avec le mélange LiCl-CaC_2 comme électrolyte. Enfin Aksaranan et Morris (59), Morris, Aksaranan, Waldron et White (4) et Aksaranan (60), ont proposé un mécanisme pour les cellules du type



selon lequel il existe à l'interphase électrode-électrolyte un équilibre chimique



suivi d'un équilibre électrochimique



l'espèce électrochimique active étant le Ca métallique dissous qui confère à l'électrolyte une conductivité partiellement électronique et qui est la cause du caractère irréversible des phénomènes aux électrodes. En utilisant les résultats obtenus avec ce système, les auteurs ont réalisé une cellule permettant de déterminer l'activité du C dans les aciers.

Récemment, Gentaz et col. (61) ont mesuré en fonction de la température la conductivité du mélange CaC_2 -CaO- CaCl_2 saturé en carbure, mais non en chaux (la composition du ternaire n'est pas indiquée). Les creusets et les gaines des électrodes plongeant dans le bain étaient en alumine. Les résultats entre 760 et 925°C environ, sont mis sous forme de l'équation

$$k(\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}) = - 2.314 + 5.401 \times 10^{-3} t(^{\circ}\text{C})$$

2. Partie expérimentale

2.1. Produits de départ

Il était important pour cette étude d'utiliser des produits très purs et d'une qualité aussi constante que possible ; c'est pourquoi nous avons fait un effort tout particulier dans le choix des produits de départ et dans la préparation du carbure de calcium et du chlorure de calcium anhydre.

2.1.1. Synthèse du carbure de calcium

Nous avons choisi la meilleure méthode connue actuellement, celle de la synthèse directe à partir des éléments. Elle permet, en effet, de partir des éléments très purs et ne donne aucun produit secondaire ; en outre, l'appareillage nécessaire et la technique à mettre en oeuvre sont relativement simples.

Après une série d'essais de mise au point, qui nous ont permis de déterminer les meilleures conditions d'opération, notamment température et durée, et de choisir les produits de départ les plus favorables, nous nous sommes arrêtés à la technique suivante :

Les substances de départ sont :

Calcium puriss. (Fluka "nuclearrein") teneur > 99.5 % Ca

Charbon actif pro analysi (Merck) < 1 % soluble dans HCl aq.

Ce produit a subi la purification suivante : il a été traité dans une solution HCl 5 N à l'ébullition, lavé ensuite à l'eau distillée jusqu'à élimination totale des ions chlorure, lavé à l'acétone puis séché d'abord par simple aspiration, puis à l'étuve à 120°C et enfin sous argon à 450°C jusqu'à poids constant. Ce charbon ne laisse aucun résidu par calcination.

On prépare un mélange de ces deux éléments, avec un excès, en poids de 5 % du calcium sur la quantité stoechiométrique, et on l'introduit (environ 6 à 7 grammes) sous argon dans une ampoule en acier ; celle-ci est scellée, toujours sous argon, par soudure autogène. L'ampoule est visible sur la figure 6, elle a une contenance d'environ 19 ml. Elle est chauffée par Haute Fréquence par

un générateur Philips 10006/11. L'ampoule est placée à l'intérieur d'un cylindre d'acier servant de suscepteur ; l'ampoule est ainsi chauffée uniformément. Le tout est disposé à l'intérieur d'un tube de pyrex muni de couvercles étanches et avec les orifices nécessaires pour faire le vide ou faire circuler l'argon afin de protéger l'acier de l'ampoule et du suscepteur de l'oxygène de l'air. Des briques réfractaires et isolantes ont été placées dessous et autour du suscepteur. Un thermocouple Pt/Pt-Rh 10 glissé entre le suscepteur et l'ampoule permet de maintenir à plus ou moins 10 degrés la température désirée. Les meilleures conditions trouvées étaient 1000°C pendant 48 heures ; avec le charbon actif utilisé, la réaction était complète sans contamination par le fer de l'ampoule, ce qui n'était pas le cas pour des températures plus élevées.

L'opération terminée, il faut éliminer le calcium en excès ; on le fait par distillation. Dans ce but, on pratique, à l'aide d'une scie, une gorge autour du col de l'ampoule de façon à pouvoir facilement l'ouvrir sous argon au moment de son introduction dans le four à induction. Cette opération effectuée, on surmonte le suscepteur d'une cheminée en acier de même diamètre et d'une hauteur d'environ 15 cm pour servir de condenseur pour les vapeurs de calcium. On établit alors un vide d'environ 10^{-2} torr dans l'enceinte du four et on chauffe à 850°C pendant 30 minutes. Le calcium se condense sur les parois intérieures de la cheminée. Le contenu de l'ampoule est alors rapidement transféré dans une boîte à gants dont l'atmosphère est maintenue anhydre par circulation d'air à travers des cartouches de silicagel. Il se présente comme un agglomérat jaune ou brun clair ayant pris la forme de l'ampoule. On élimine la couche superficielle par grattage et on réunit les produits de trois opérations que l'on broie et homogénéise dans un mortier d'agate. On soumet à l'analyse une prise de ce produit et on le stocke dans des récipients fermés dans la boîte à gants lorsque les résultats sont satisfaisants. Après un certain temps de conservation, on fait des analyses de contrôle avant l'utilisation du produit.

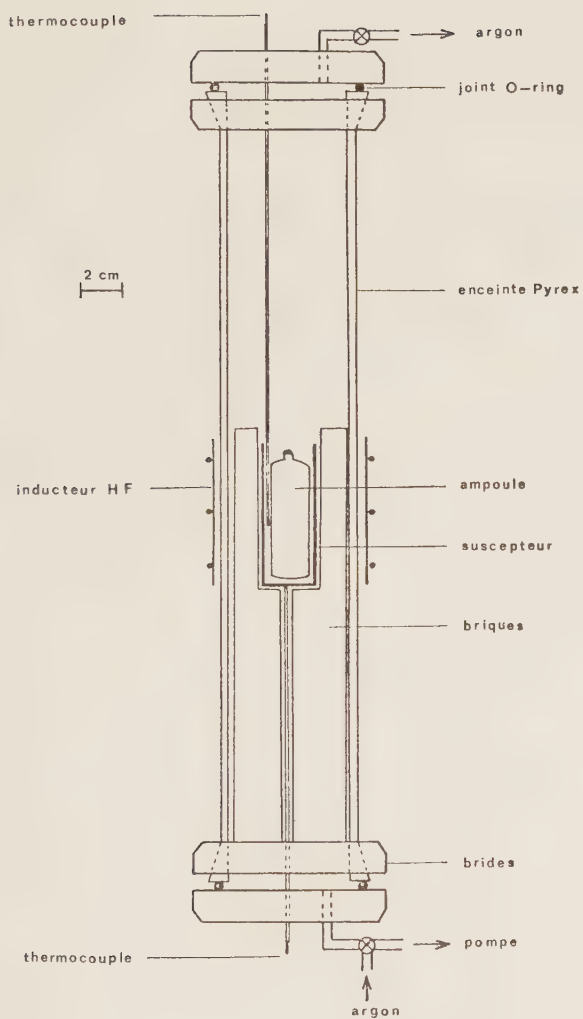


Fig. 6.- Enceinte de synthèse de CaC_2 .

2.1.1.1. Contrôle de la pureté

Le contrôle de la pureté du produit préparé comprend les analyses suivantes.

Analyse qualitative en vue de la recherche du fer pouvant provenir d'une éventuelle contamination par l'ampoule de synthèse. Dans tous les cas, le test au thiocyanate de potassium s'est avéré négatif.

Analyse par chromatographie en phase gazeuse des gaz se dégageant lors de la réaction de l'échantillon avec HCl 0.1 N. Le but est de s'assurer l'absence de calcium métallique qui donnerait H_2 par cette réaction. Le chromatographe utilisé (GoW-Mac 69-500) est à détection par conductivité thermique. L'injection est effectuée soit par une vanne à gaz, soit au moyen d'une seringue à gaz. Les conditions des analyses étaient :

- colonne : tube en cuivre 0.5 x 113 cm
- phase stationnaire : silicagel pulvérisé (0.22 à 0.50 mm) régénéré par chauffage à 150°C
- courant de détection : 240 mA
- gaz vecteur : hélium (70 ml par minute)
- temp. de la colonne : 100°C
- temp. de détection : 140°C
- temps d'élution relatif : $t_{H_2} = 8/6$ min ; $t_{C_2H_2} = 22/6$ min

Les résultats montrent que le calcium est complètement éliminé dans les conditions de la distillation et que le seul gaz détecté est l'acétylène provenant de l'hydrolyse du carbure.

La teneur en carbure de calcium a été déterminée par mesure à pression constante du volume d'acétylène dégagé lors de l'hydrolyse d'un échantillon par HCl 0.1 N :



Le dispositif employé comprend les éléments habituels de ce type de mesures : une éprouvette, siège de la réaction d'hydrolyse, reliée par un capillaire à la burette à gaz graduée et surmontée d'une burette, graduée également, contenant la solution d'hydrolyse que l'on fait couler goutte à goutte sur l'échantillon.

L'étanchéité des jonctions entre les trois parties a été vérifiée aussi bien en surpression qu'en dépression. La burette à gaz, entourée d'un manteau d'eau à température constante, contient comme liquide de garde une solution saturée de chlorure de sodium (24-26 % poids). Les essais préliminaires pour le choix du liquide de garde ont montré la nécessité de saturer celui-ci avec de l'acétylène ; l'absorption du gaz à mesurer est alors négligeable.

La capacité de l'éprouvette d'hydrolyse est en rapport avec l'importance de l'échantillon de manière à avoir le moins possible de liquide (environ 8 ml). La quantité d'acétylène dissous dans la solution de CaCl_2 est ainsi négligeable.

Toutes les précautions sont prises pour éviter, autant que possible, le contact de l'échantillon avec l'air humide au moment d'introduire celui-ci dans l'éprouvette.

En pratique, avec une prise de 50 à 100 mg, il a fallu attendre 20 minutes pour obtenir un volume constant. A ce moment et après équilibrage de la pression, on notait la température, la pression barométrique et le volume de gaz. La teneur en CaC_2 de l'échantillon a été calculée par la relation des gaz idéaux, en tenant compte de la pression partielle de l'eau au-dessus de la solution de NaCl et du volume molaire normal de l'acétylène :

$$\% \text{ pds. } \text{CaC}_2 = 100 \frac{M T_O V (P-p)}{m P_O v T}$$

$$M(\text{mg.mmmole}^{-1}) = 64.1 \text{ poids moléculaire } \text{CaC}_2$$

$$v(\text{cc.mmmole}^{-1}) = 22.22 \text{ volume molaire normal } \text{C}_2\text{H}_2 \quad (62)$$

$$m(\text{mg}) = \text{poids de l'échantillon}$$

$$T_O(^{\circ}\text{K}) = 273$$

$$P_O(\text{torr}) = 760$$

$$V(\text{cc}) = \text{volume lu moins volume HCl 0.1 N versé}$$

$$P(\text{torr}) = \text{pression barométrique}$$

$$p(\text{torr}) = \text{pression partielle de l'eau au-dessus de la solution de NaCl à la température } T ; \text{ pratiquement } 70 \% \text{ de la pression de vapeur de l'eau pure } (63)$$

$$T(^{\circ}\text{K}) = \text{température de la mesure.}$$

L'alcalinité totale de l'échantillon hydrolysé comprend la chaux libre de l'échantillon, plus la chaux libérée par l'hydrolyse du carbure de calcium. Cette alcalinité a été déterminée après solubilisation complète avec un excès de HCl 0.1 N et titrage en retour par la soude 0.1 N. Il est à noter que l'on n'a jamais de résidu solide (carbone) après la mise en solution par l'acide chlorhydrique.

Compte tenu des difficultés de ces techniques et de la précision des mesures de m, V, T et P, nous estimons à 3 % l'erreur relative sur le pourcentage de CaC_2 et à 0.15 % celle sur l'alcalinité totale.

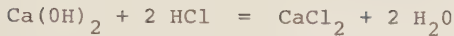
Par exemple, trois échantillons du même carbure, mais de poids différents, ont donné les résultats suivants :

prise mg	mg CaC_2	% CaC_2	alcal. totale mmoles
34.82	33.70	96.8	0.5420
53.68	52.99	98.7	0.8355
93.22	90.70	97.3	1.4525

moyenne % poids CaC_2 : $97,6 \pm 2,9$

Le contenu en chaux libre est couramment calculé par différence entre l'alcalinité totale et l'alcalinité correspondant au carbure de calcium et est exprimé en pourcent de CaO. Cette manière de faire est juste seulement lorsque la chaux existe effectivement sous sa forme anhydre au moment de la pesée. Par suite d'une inévitable contamination par l'air humide pendant les manipulations, nous pensons que la chaux se trouve presque entièrement hydratée. Ce point de vue est confirmé par le fait que nous avons toujours trouvé une alcalinité totale inférieure à celle correspondant théoriquement à 100 % CaC_2 et par l'étude du carbure de calcium par analyse thermique (cf. 2.2.1.5.).

On peut alors déterminer la teneur de CaC_2 et de Ca(OH)_2 dans les produits de synthèse à partir de l'alcalinité totale et du poids de l'échantillon à l'aide des relations suivantes :



On peut procéder de la manière suivante : on ajoute à une prise de poids connu un léger excès d'une solution HCl 0.1 N, on titre en retour par une solution NaOH 0.1 N.

Soit V le volume en ml de la solution HCl 0.1 N exactement nécessaire pour neutraliser l'échantillon ; V/20 est l'alcalinité totale exprimée en millimoles. En se basant sur les deux équations de neutralisation on peut établir les relations suivantes :

$$m_{\text{CaC}_2} = \frac{M_{\text{CaC}_2}}{M_{\text{Ca(OH)}_2} - M_{\text{CaC}_2}} (M_{\text{Ca(OH)}_2} V/20 - m)$$

$$m_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{Ca(OH)}_2} - M_{\text{CaC}_2}} (m - M_{\text{CaC}_2} V/20)$$

dans lesquelles m, m_{CaC_2} et $m_{\text{Ca(OH)}_2}$ sont respectivement les poids en mg de la prise et des deux constituants du mélange

M_{CaC_2} et $M_{\text{Ca(OH)}_2}$ sont les poids moléculaires 64,1 et 74,09.

Les pourcentages en poids sont donnés par

$$\% \text{CaC}_2 = \frac{641,64}{m} (74,09 V/20 - m)$$

et

$$\% \text{Ca(OH)}_2 = \frac{741,64}{m} (m - 64,1 V/20)$$

Les valeurs ainsi obtenues sont, pour le même exemple donné ci-dessus :

prise mg	% CaC_2	% Ca(OH)_2
34,82	98,3	1,6
53,68	98,3	1,7
93,22	99,1	0,9

moyenne % poids CaC_2 : $98,6 \pm 0,1$

Les résultats sont en bon accord, compte tenu de la précision de la méthode, à ceux trouvés par mesure du volume d'acétylène. Il en résulte que l'absorption de C_2H_2 par le liquide d'hydrolyse est faible.

La méthode de dosage du carbure de calcium de Juza et col. (64), que nous avons utilisée à titre de contrôle, est exempte d'erreurs dues aux pertes d'acétylène. Elle est basée sur la formation d'acétylure d'argent insoluble quand on fait réagir le carbure de calcium avec une solution diluée de nitrate d'argent. Les réactions sont :



et



Nous avons opéré de la manière suivante : l'échantillon à analyser est introduit, avec son flacon à peser, dans un erlenmeyer contenant 50 ml d'une solution de $AgNO_3$ 0,1 N, acidifiée par 5 ml de HNO_3 concentré. On ferme immédiatement l'erlenmeyer avec son bouchon rodé de façon à éviter toute perte de C_2H_2 . Ce récipient est alors agité au moins 10 minutes. Le précipité d'acétylure d'argent formé est filtré et lavé avec 200 ml d'eau distillée. L'excès de nitrate d'argent est titré en retour selon Volhard par le thiocyanate d'ammonium 0,1 N (indicateur : alun ferrique en solution saturée). Avec des échantillons de 40 à 70 mg les résultats obtenus sont reproductibles à 0,3 % près. La pureté du carbure de calcium trouvée par cette méthode est de 98,5 %.

On peut conclure de ces analyses que la teneur de CaC_2 du carbure préparé selon notre procédé de synthèse est toujours plus élevée que 98 % et que la seule impureté notable est $Ca(OH)_2$.

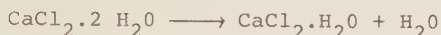
2.1.2. Déshydratation du chlorure de calcium

Le chlorure de calcium anhydre du commerce contient presque toujours des quantités non négligeables d'impuretés, dont la principale est la chaux ; par exemple, produit anhydre p.a. Merck à 98 % $CaCl_2$. Pour notre travail, il était préférable de partir d'un hydrate de qualité supérieure et le déshydrater dans des conditions

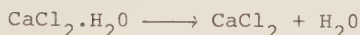
bien déterminées évitant la formation de chaux.

Le produit de départ choisi est le bihydrate, qualité p.a. (Merck) à 99,5 % $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, sans chaux, et dont la solution à 5 % dans l'eau distillée a un pH de 5.5 à 6.

Selon Buzagh-Gère et col. (65), la déshydratation se passe en deux étapes dans l'air à pression atmosphérique



et



respectivement à 120° et 135°C .

En fait, ces valeurs ne correspondent à rien de bien précis, et il ne nous a pas été possible d'obtenir du chlorure de calcium anhydre et pur dans ces conditions, vu la lenteur des processus dans ce domaine de température.

Nous avons opéré différemment à des températures beaucoup plus élevées en cherchant à éviter, dans toute la mesure du possible, la réaction d'hydrolyse



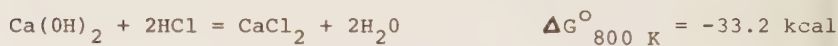
Nous avons procédé comme suit :

Nous avons chauffé du bihydrate à 200°C sous un vide d'environ 10^{-2} torr à un taux de chauffage tel qu'on atteint cette température en dix heures. On maintient encore dix heures ces conditions de pression et de température avant de refroidir. L'eau recueillie dans des trappes à azote liquide montre des traces d'acidité au rouge de méthyle, indiquant que même dans ces conditions, il y a eu hydrolyse du CaCl_2 . Cette acidité, titrée par la soude 0.1 N, correspond à 0.001 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le produit sec. La deuxième étape a été effectuée en chauffant le produit à $800\text{--}820^\circ\text{C}$ pendant quatre heures avec un barbotage de chlore gazeux. Le creuset, le barboteur et l'enveloppe de chauffage sont en quartz. On maintient encore la masse fondue une heure sous chlore, puis on fait barboter durant 30 minutes de l'argon pour chasser le chlore dissous. Par ce traitement, la réaction d'hydrolyse est déplacée du côté de la formation de CaCl_2 .

L'emploi de Cl_2 à la place de HCl gazeux a été préconisé par Maricle et Hume pour ce genre de purification (66). Du point de vue thermodynamique, les réactions de purification par Cl_2 ou HCl sont toutes deux possibles ; les ΔG° de ces réactions sont du même ordre de grandeur (Barin et col., réf. 40). On a, en dessus de la température de décomposition de Ca(OH)_2 (550°C , température à laquelle la pression d'équilibre de H_2O est de 1 atm.).



et, en dessous de cette température (550°C), les réactions suivantes deviennent possibles



L'opération terminée, le produit est refroidi sous argon. Le chlorure de calcium pur se solidifie en une masse vitreuse transparente puis cristallise en larges lames blanches. La surfusion atteint souvent une centaine de degrés. Le produit est conservé dans des flacons hermétiques placés dans la boîte à gants.

2.1.2.1. Analyse et contrôle de la pureté

La solution aqueuse à 5 % du CaCl_2 préparée ne montre pas de réaction alcaline après chauffage de l'échantillon à 850°C (pyrohydrolyse).

Le dosage des ions chlorures par la méthode de Volhard donne une teneur en CaCl_2 de 99.5 %, avec une précision de ± 0.3 %.

Le point de fusion déterminé par la technique de l'analyse thermique différentielle qui sera décrite au chapitre suivant est en excellent accord avec les données de la littérature : $772.5 \pm 1^\circ\text{C}$.

Ces trois critères nous semblent suffisants pour considérer le chlorure de calcium ainsi préparé comme totalement pur et exempt de chaux.

2.2. Etudes sur la constitution du système $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$

Nous avons procédé dans ce but à trois types d'étude :

- 1) L'établissement des diagrammes d'équilibre des systèmes CaCl_2 - CaC_2 et $\text{CaCl}_2\text{-Ca}$ par mise en oeuvre des techniques d'analyse thermique.
- 2) La détermination de la dissociation thermique de CaC_2 en solution dans CaCl_2 , principalement au moyen de méthodes adéquates d'analyses chimiques.
- 3) La distillation sous vide des mélanges CaCl_2 - CaC_2 et $\text{CaCl}_2\text{-Ca}$ à l'aide d'un appareil de distillation à chaud mis au point au laboratoire.

2.2.1. L'analyse thermique

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de déceler les effets thermiques associés aux transformations physiques ou chimiques des substances ou systèmes étudiés lors de leur chauffage et de leur refroidissement.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon étudié et une substance de référence ne présentant aucun effet thermique dans le domaine de température considéré, lorsqu'ils sont chauffés ou refroidis dans une enceinte à température uniforme. A un effet thermique de l'échantillon correspond une différence de la température qui se traduit sur la courbe $\Delta T = f(\text{temps})$ par un pic. La courbe de la température en fonction du temps, qui s'inscrit simultanément à celle de ΔT , permet de connaître les températures des effets thermiques.

La surface du pic ATD est proportionnelle à la chaleur dégagée ou absorbée par l'échantillon au cours de la transformation. On peut déterminer un coefficient de proportionnalité ou facteur calorimétrique de l'appareil à l'aide de substances à ΔH de transformation connues en opérant dans les mêmes conditions. Il devient possible alors de calculer les enthalpies de transformation pour toutes les températures à partir des surfaces des pics.

La sensibilité de cette méthode permet d'opérer avec de très

petites quantités de substance de telle manière que les gradients de température au sein de l'échantillon soient pratiquement négligeables. Avec des taux de chauffage ou de refroidissement suffisamment lents, l'équilibre thermique est atteint rapidement dans toute la masse de la substance.

2.2.1.1. Appareillage

La figure 7 représente schématiquement l'installation de l'appareil employé.

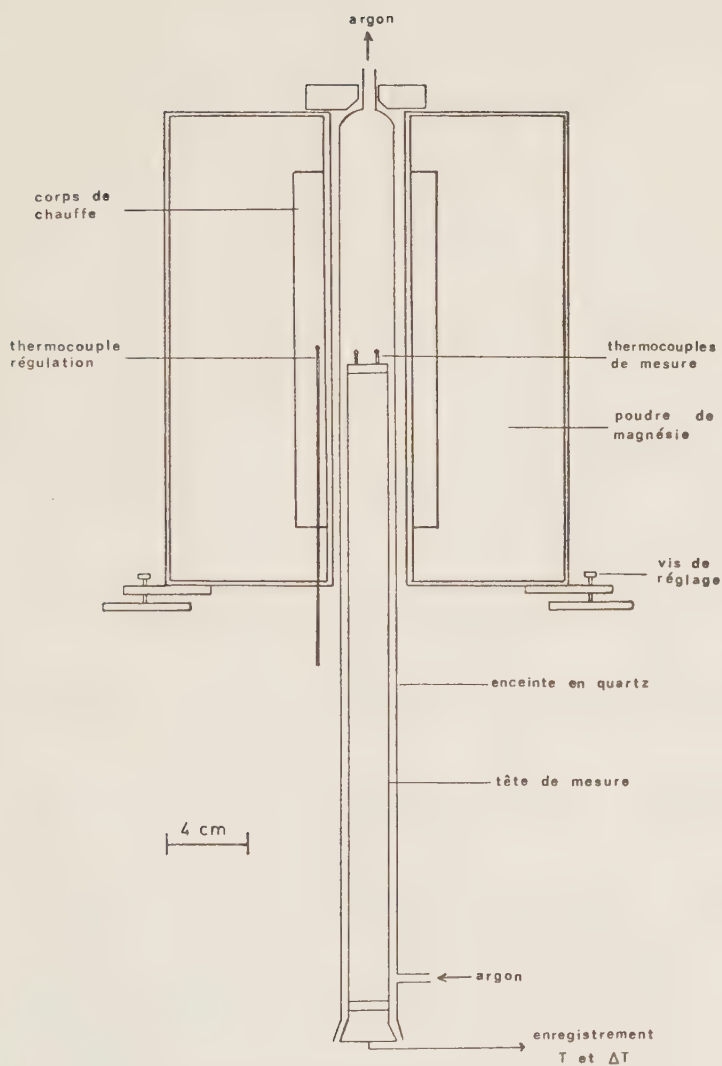


Fig. 7.- Schéma général du dispositif d'AD.

Le four est du type vertical ; son corps de chauffe est formé de spires en Kanthal A montées en parallèle (non inductif) sur un support cylindrique en pyroston et isolé de l'extérieur par une couche de poudre de magnésie. L'alimentation se fait en basse tension (30 V) ce qui évite l'apparition de forces électromotrices parasites dans les circuits de mesure. La température maximale est de 1200°C pour une puissance de 1.5 kW. La zone chaude au milieu du four est isotherme sur une hauteur de 20 millimètres. Le four est supporté par une plateforme en laiton munie de trois vis montées permettant le réglage par rapport à l'axe vertical et l'obtention d'une bonne symétrie thermique dans le plan des échantillons.

La tête de mesure est constituée d'un tube en alumine de 20 mm de diamètre et 350 mm de longueur traversé par des gaines d'isolation en alumine (2.32 mm de diamètre) contenant les thermocouples. Le guidage de ces gaines est assuré par des pièces de centrage placées aux deux extrémités et percées de trous du même diamètre que les gaines. Les thermocouples de mesure en Pt/Pt-Rh 10 sont montés en opposition selon le schéma de la figure 8. Les creusets porte-échantillons et de référence viennent coiffer les soudures des thermocouples (voir fig. 8). Avec ce type de montage, la température est donnée par le thermocouple en contact avec la référence et est pratiquement égale à la température de l'échantillon en régime stationnaire. La soudure froide de ce thermocouple est maintenue à 0°C par de la glace pilée fondante.

La tête de mesure s'adapte, par un rodage, à un tube en quartz constituant l'enceinte et permettant le travail en atmosphère contrôlée.

La température est programmée linéairement par un traceur de programme Philips (PR 2211) commandant un pont de mesure automatique Philips (PR 2210 U25) à action proportionnelle. Celui-ci assure un autotransformateur basse tension. Le thermocouple de régulation est placé à l'intérieur d'une des spires de chauffage.

La température T et la différence de température ΔT sont enregistrées simultanément en fonction du temps avec un appareil potentiométrique Kipp et Zonen (Micrograph BD 51) à décalage automatique du zéro et muni d'un sélecteur de canaux Kipp et Zonen BA 5.

La sensibilité choisie est de 2 mV pour T et de $100\text{ }\mu\text{V}$ pour ΔT , pour une déviation totale de l'aiguille de l'enregistreur de 200 mm. La précision de lecture T est alors de plus ou moins $5\text{ }\mu\text{V}$ (environ 0.5°C). On peut détecter ainsi un effet thermique de l'ordre de 50 mcal. La vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur est de 2 mm par minute.

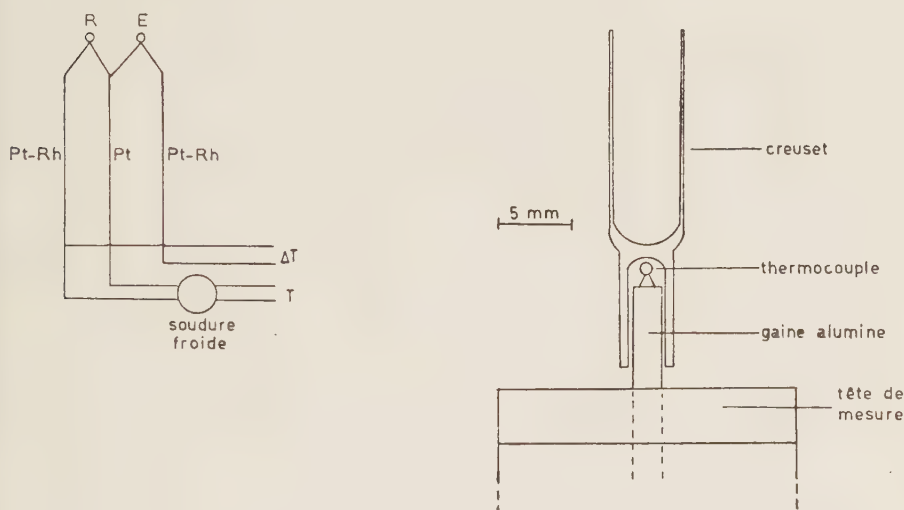


Fig. 3.- Montage des thermocouples et porte-échantillon en place.

Pour ce travail, le choix des matériaux des creusets était délicat, vu l'agressivité du milieu étudié. Les céramiques en oxydes (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , etc) rapidement attaquées ou réduites ont dû être d'emblée écartées. Le graphite ordinaire facilement imprégné par ce milieu, ainsi que les graphites spéciaux (dense ou vitreux), onéreux et difficiles à façonner, n'ont pas été retenus.

Parmi les métaux, le nickel employé par certains auteurs (1, 3) pour l'étude des mélanges de carbure et chlorure de calcium liquide semblait un matériau convenable. Cependant, dès les premiers essais d'ATD, nous avons constaté l'apparition, en ATD, de plusieurs pics non reproductibles, au cours des chauffages et refroidissements successifs de ces mélanges. L'examen des creusets après essais montre

une très nette attaque de la surface du Ni. Les produits formés par cette attaque ont été recueillis en grattant les parois de plusieurs creusets. Quelques milligrammes ont servi pour faire un diagramme de diffraction de rayons X, le reste a été chauffé dans un creuset neuf avec enregistrement de la courbe ATD. Les résultats indiquent qu'il s'agit d'un mélange de composés intermétalliques entre le nickel et le calcium. La plupart des raies de diffraction de rayons X coïncident avec celles attribuées aux composés Ni_5Ca et Ni_5Ca_2 par Takeuchi et col. (67). La courbe ATD montre un effet thermique près de 620°C , perceptible au chauffage et au refroidissement. En chauffant du calcium pur au-dessus de son point de fusion dans un creuset de nickel scellé, on obtient le même produit, quoique l'effet thermique apparaisse à une température un peu plus basse, $615\text{-}616^\circ\text{C}$; il semble bien qu'il s'agisse de la fusion eutectique du système Ni-Ca signalée à 605°C par Takeuchi et col. (67). Au vu de ces résultats, le nickel a dû être écarté.

Nous avons finalement retenu deux matériaux pour les porte-échantillons, le platine et l'acier doux qui présentent tous deux une bonne tenue chimique aux mélanges $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$ dans le domaine de température étudiée.

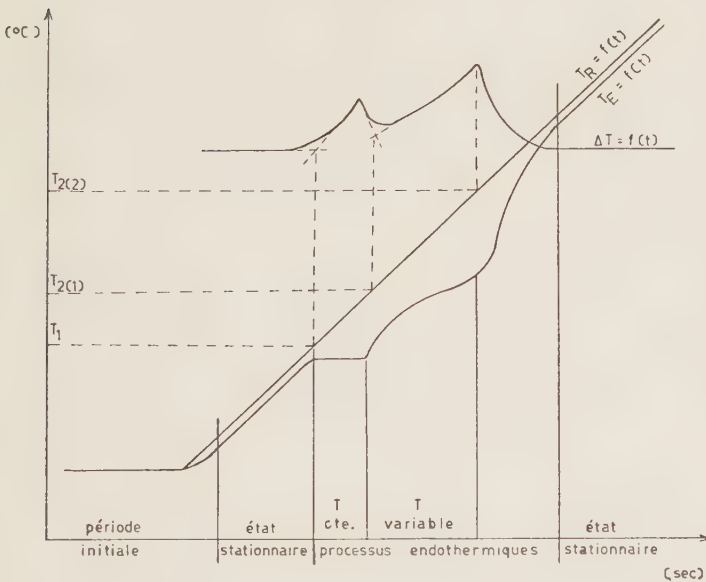
Les creusets en Pt possèdent un couvercle amovible et ne sont donc pas étanches au contraire de ceux en acier doux qui sont scellés par soudure électrique. Dans les deux cas, ils sont confectionnés de manière que la substance ne soit séparée de la soudure du thermocouple que par une paroi très mince (fig. 8). Les creusets en Pt sont réutilisables après nettoyage approprié ; leur inconvénient principal est que, par suite de leur non étanchéité, la composition du mélange peut changer à température élevée à cause de l'évaporation partielle. Ceux en acier doux sont préparés dans une barre de composition uniforme de 5 mm de diamètre ; les pics dus au fer ne sont pas complètement éliminés quoique le creuset de référence soit fait du même matériau ; heureusement, leurs températures se trouvent dans une zone qui ne gêne pas nos observations sur le système. La contenance des creusets remplis aux deux tiers est d'environ 150 mg.

2.2.1.2. Technique des mesures

La surfusion toujours observée avec ces mélanges empêche l'exploitation des courbes au refroidissement ; c'est pourquoi nous n'avons utilisé que les courbes de chauffage.

Le taux de chauffage a été généralement de 250° par heure, ce qui permet à l'équilibre de s'établir tout en fournissant des pics ATD pas trop étalés dans le temps.

La nature dynamique de l'analyse thermique différentielle rend nécessaire d'établir une méthode cohérente pour l'attribution de températures aux différentes parties d'un pic ATD. Le graphique ci-dessous montre de quelle manière nous avons procédé.



Les températures T_R et T_E respectivement de la référence et de l'échantillon et leur différence de température ΔT , en fonction du temps, sont présentées sur ce graphique.

Le premier phénomène examiné est un processus à température constante (fusion d'un corps pur, d'un eutectique, etc.) ; T_1 est la température de ce phénomène ; on la détermine sur la courbe ATD par l'intersection des droites d'extrapolation des deux parties de la courbe concernée.

Le deuxième phénomène est un processus à température variable (entre un solidus et liquidus par exemple). Le début de ce phénomène sur la courbe T_E s'observe à $T_{2(1)}$ qui correspond sur la courbe ATD à l'intersection des deux droites d'extrapolation. La fin du phénomène $T_{2(2)}$ correspond à peu près au sommet du pic ATD ; cette température mesurée sur la référence a été corrigée en tenant compte de la hauteur du pic et de la sensibilité pratique des thermocouples.

Compte tenu de l'extrapolation utilisée dans cette technique et de la précision de lecture des températures, l'erreur commise sur les valeurs ainsi obtenues est de plus ou moins 1.5°C .

Le dispositif d'analyse thermique a été étalonné en mesurant la température de transformation de corps de qualité suprapur (Merck), dont les transformations d'état sont bien connues, et ceci avec les deux types de creusets :

- K_2SO_4 transition solide-solide à 583°C (68)
- KCl fusion à 771°C (42)
- NaCl fusion à 801°C (42)

Le facteur calorimétrique de l'appareil en fonction de la température a été déterminé à l'aide de ces substances et de CaCl_2 et Ca purs, à partir des enthalpies connues mises en jeu (40, 42).

2.2.1.3. Le diagramme CaCl_2 - CaC_2

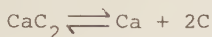
2.2.1.3.1. Mode opératoire et résultats

Dès les essais préliminaires d'ATD sur les mélanges CaCl_2 - CaC_2 on s'est aperçu de la mauvaise reproductibilité des thermogrammes qui ne pouvait être imputée ni au matériau ni à des variations de la composition dues à une volatilisaton partielle du contenu du creuset. On l'a attribuée au fait que ce système n'est pas stable

et cela d'autant moins que la température à laquelle les échantillons sont amenés et le temps durant lequel ils sont maintenus à cette température sont plus importants.

Cela nous a, alors, amenés à examiner d'autres aspects du problème : la dissociation thermique de CaC_2 pur et en solution dans CaCl_2 , la distillation sous vide des mélanges CaCl_2 - CaC_2 et l'étude du système CaCl_2 - Ca. Ces essais sont décrits plus loin.

Ces essais ont pleinement confirmé l'hypothèse émise plus haut de l'instabilité thermodynamique du système CaCl_2 - CaC_2 . Le carbure de calcium en solution dans CaCl_2 fondu est beaucoup plus dissocié selon



que les valeurs thermodynamiques nous l'indiquent pour ce composé pur.

Nous avons néanmoins cherché à établir 2 diagrammes :

1) Diagramme du système non évolué.

Il s'agit d'un diagramme instable établi en utilisant le premier thermogramme de chauffage, après avoir maintenu l'échantillon 30 min. à 800°C (Série A).

Il est bien évident, cependant, que les échantillons ainsi traités ont déjà subi une certaine évolution.

2) Diagramme du système évolué.

Les échantillons sont soumis à un traitement thermique préliminaire à 850°C de 30 minutes, puis on procède à l'enregistrement d'une série de thermogrammes par chauffage jusqu'à obtention d'une reproductibilité acceptable (série B).

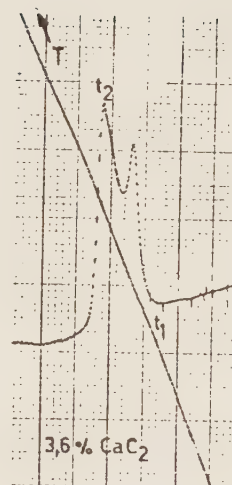
Les mélanges ont été préparés dans la boîte à gants en pesant les substances directement dans les porte-échantillons (creusets). Le domaine de concentration étudié s'étend jusqu'à environ 30 % molaire de carbure de calcium. Après mise en place des creusets dans le dispositif de mesure et substitution de l'air de l'enceinte par de l'argon, les échantillons sont d'abord chauffés au-dessus de la température de fusion du chlorure de calcium pour le prétraitement thermique.

Les conditions communes aux deux séries étaient :

- creusets de platine avec couvercle
- taux de chauffage : 250 degrés par heure
- substance de référence : alumine calcinée
- atmosphère d'argon qualité "U" d'Air Liquide (min. 99.995 % Ar) avec débit de 20 cc par minute ; cet argon traverse une colonne de P_2O_5 granulé avant d'entrer dans l'enceinte.

Quelques exemples des courbes ATD enregistrées sont présentés dans la figure 9. Les températures relevées sont réunies dans les tableaux I et II pour les séries A et B, respectivement. Ces températures correspondent aux pics apparaissant au deuxième chauffage pour la série A et à la moyenne des pics des deux derniers chauffages reproductibles pour la série B. Ces valeurs ont été portées en fonction du pourcentage molaire de CaC_2 dans les graphiques des figures 10 et 11.

série A



endo
↑
 ΔT

série B

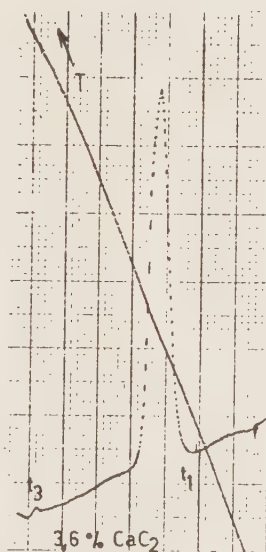
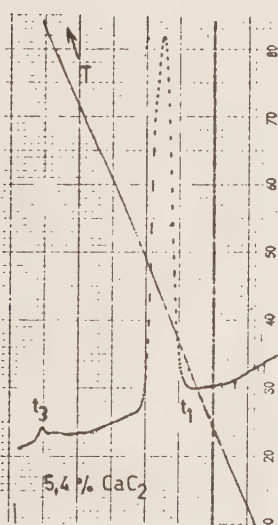


Fig. 9.- Exemples de courbes ATD au chauffage.

% molaire CaCl_2	t_1 °C	t_2 °C
0		772.5
0.5	745	769.5
0.6	746.5	768
0.8	743	767
1.6	743.5	767
1.9	748	768
2.7	748	766
2.8	744	765.5
3.6	745	766
4.9	747.5	766
5.4	745	762
6.7	745.5	762
6.9	745	760
7.5	744.5	757
8.0	741.5	
8.5	747	
9.2	744.5	765
9.4	744.5	764
10.0	744.5	766
10.9	745.5	765
12.0	744	764
14.0	746	763
15.1	745	763
18.6	742	(760)
19.8	742	(754)
23.7	745.5	
30.2	744.5	

Tableau I. - Mélanges CaCl_2 - CaC_2 . Températures des pics ATD ;
série A.

% molaire CaC_2	$t_1^{\circ\text{C}}$	$t_2^{\circ\text{C}}$	$t_3^{\circ\text{C}}$
0		772.5	
0.5	745	760	
0.6	744.5	758	
0.8	745	756	
1.6	745	749.5	
2.8	744.5	749	
3.6	744.5		830.5
4.2	747	(759)	
4.9	749	(761)	832
5.4	747		829.5
5.7	748	(754)	
6.7	745.5	(754)	
6.9	745.5		829.5
7.5	744		828
8.0	742		829.5
8.5	747		
9.2	745	(751)	829
9.4	745	(750)	830
10.0	745	(750)	
10.5	747.5		
10.9	745.5		829
12.0	747		829.5
13.2	744		828
14.0	745		829
15.1	745		829
15.3	743		828
18.6	743		828.5
19.8	742		828.5
23.7	745		830.5
30.2	744		828

Tableau II. - Mélanges CaCl_2 - CaC_2 . Températures des pics ATD ;
série B.

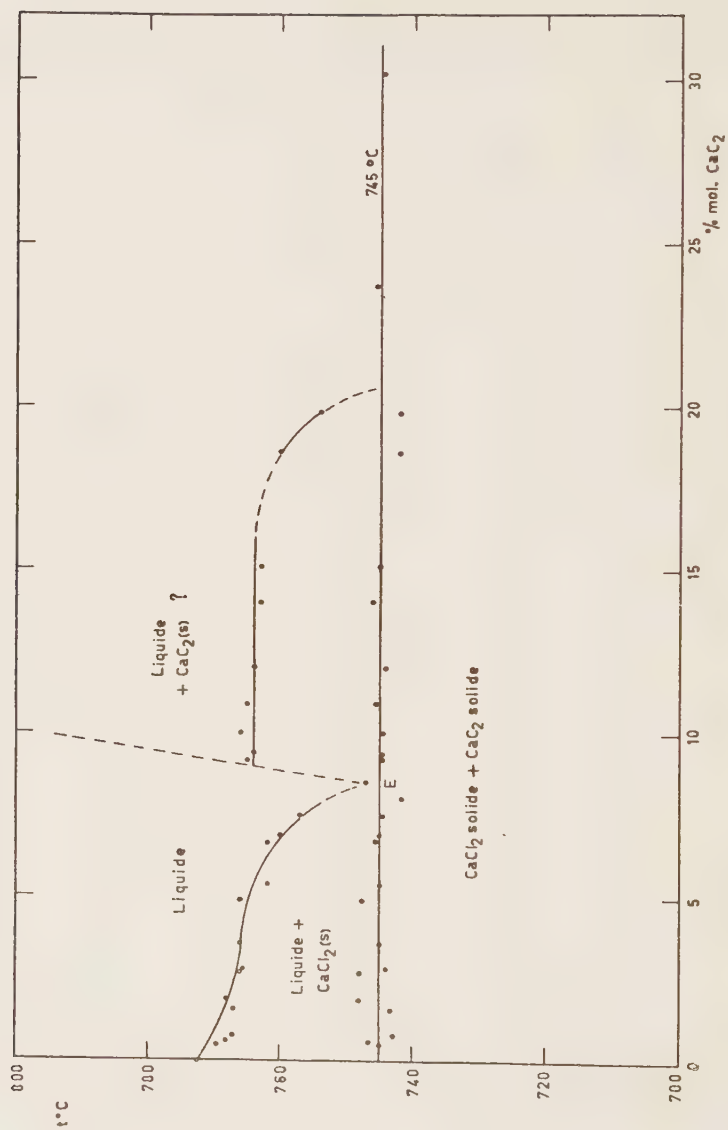


Fig. 10.- Mélanges $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$. Températures des pics ATD en fonction de la composition; série A.

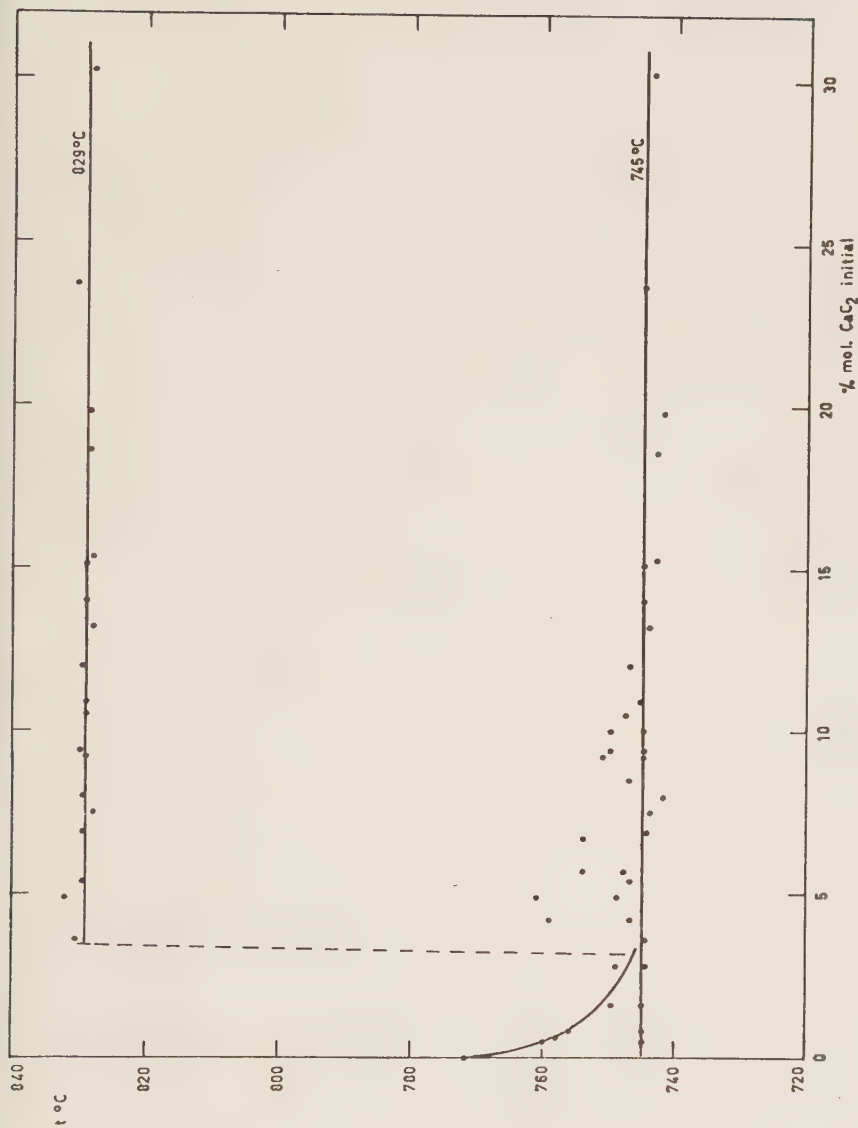


Fig. 11.- Mélanges CaCl_2 - CaC_2 . Températures des pics ATD en fonction de la composition; série B.

Dans la série A, on observe en général deux effets thermiques bien distincts. Le premier t_1 est présent pour toutes les concentrations analysées, à la température constante de 745°C (moyenne arithmétique avec écart moyen de 1.3°C). Le deuxième effet thermique se traduit par un pic dont la température t_2 diminue en fonction de la concentration jusqu'à 8 % mole CaC_2 environ et devient constante à 764°C entre 9 et 15 % (écart moyen 0.8°C). Aux concentrations plus élevées, t_2 s'abaisse de nouveau, le pic est moins bien dessiné et présente un épaulement avec t_1 pour finalement disparaître complètement pour des concentrations > 20 % mole CaC_2 . En répétant plusieurs fois le chauffage à 800°C , la température et l'importance des pics t_2 diminuent légèrement pour des concentrations supérieures à 10 % CaC_2 .

Avec les échantillons de la série B ou ceux de la série A chauffés à température plus élevée (850°), l'évolution entre deux chauffages successifs est plus rapide et l'on atteint un état final reproductible au bout d'un certain nombre de cycles chauffage-refroidissement. Le nombre de ces cycles dépend de la teneur en carbure de calcium ; ainsi, pour des concentrations plus faibles que 5 %, il faut sept à neuf chauffages pour arriver à l'état final, tandis que pour les concentrations plus élevées, deux à trois suffisent. Au cours de cette évolution, la température et l'importance des pics t_2 diminuent progressivement pour finalement disparaître aux concentrations supérieures à 3 % mole CaC_2 . Les températures t_2 indiquées entre parenthèses correspondent à des pics situés sur le prolongement du premier effet thermique t_1 sous la forme d'un épaulement ; ces échantillons n'ont probablement pas atteint l'état final, faute d'un nombre suffisant de chauffages. Parallèlement, un nouveau pic t_3 apparaît à la température constante de 829°C (écart moyen 0.8°C) ; l'effet thermique correspondant est faible par rapport au pic principal et dépasse que peu l'ordre de grandeur de la sensibilité de ΔT employée. Le pic principal t_1 est présent, dans cette série aussi, à 745°C pour toutes les compositions étudiées.

Nous constatons que 50 degrés d'écart entre les températures d'équilibrage des deux séries, provoquent une différence notable dans l'état de ces solutions.

2.2.1.3.2. Discussion

S'agissant d'un système évolutif, l'interprétation des résultats est évidemment plus délicate que pour un système binaire simple.

Le diagramme de la figure 10 représente en fait un système pseudo-binaire $\text{CaCl}_2 - \text{CaC}_2$; en effet, une partie de CaC_2 , non déterminable dans nos conditions, s'est dissociée pour donner Ca et C. Si on peut négliger le carbone qui, ayant précipité sous forme solide, n'intervient pratiquement plus dans l'équilibre, il n'en est pas de même pour Ca qui se dissout dans CaCl_2 liquide. On a donc affaire à un mélange ternaire $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2\text{-Ca}$ qui contient moins de carbure que l'on en a mis lors de la préparation de l'échantillon. Vu les conditions dans lesquelles l'ATD a été effectuée, on peut admettre, à juste titre, que le système a peu évolué et qu'on peut le considérer en première approximation comme binaire. Ce système serait donc constitué du côté riche en CaCl_2 par un eutectique à 745° , de composition entre 8 et 8.5 % mole CaC_2 . Ce point est confirmé par l'analyse calorimétrique des pics eutectiques. La figure 12 représente les surfaces des pics observés, exprimés en millicalories par millimole de mélange, en fonction du pourcentage molaire de CaC_2 . L'importance des pics eutectiques augmente avec la teneur de CaC_2 jusqu'à un maximum d'environ 5600 mcal. pour 8 % CaC_2 correspondant à une millimole d'eutectique. Les surfaces du domaine de fusion non isotherme (entre liquides et solidus) diminuent à partir du CaCl_2 pur linéairement jusqu'à 5 % ; à partir de cette composition, la petitesse de ces pics, par rapport à celui de l'eutectique, introduit des erreurs de mesure qui sont la cause de la dispersion observée dans la figure 12. L'extrapolation de la partie linéaire coupe l'axe des concentrations à 7.8 % CaC_2 , c'est-à-dire à la composition eutectique. Relevons que cette droite est en bon accord avec l'enthalpie de fusion théorique calculée pour le chlorure de calcium non engagé dans l'eutectique. Nous n'avons pas tenu compte, pour ces calculs, de la variation avec la température de ΔH de fusion de CaCl_2 ; elle est faible dans le domaine de température considéré (de l'ordre de 3.6 cal par degré) et l'erreur maximum possible n'est que

de 1.5 %. La somme des deux effets thermiques, bien que présentant une forte dispersion par l'addition des erreurs de mesure, n'est pas éloignée de la valeur calculée pour la fusion de CaCl_2 pur de chaque mélange jusqu'à la composition eutectique. Ces observations indiquent que la mise en solution du carbure dans le chlorure de calcium fondu s'accompagne d'une chaleur d'interaction négligeable dans ce domaine de compositions.

Il en va autrement à droite de la composition eutectique où les surfaces mesurées et leur somme diffèrent passablement des enthalpies de fusion calculées comme précédemment. En plus, dans la figure 12, les surfaces correspondant au deuxième effet thermique observé entre 9 et 20 % moles CaC_2 ne montrent aucune tendance permettant de donner une interprétation satisfaisante à ces pics. A notre avis, il faut attribuer ce phénomène à la vitesse d'évolution des mélanges qui est d'autant plus grande que la teneur en carbure est plus importante. Le domaine liquide de ce diagramme à droite de la composition eutectique peut être délimité, en première approximation, par la droite extrapolée joignant le point eutectique et le point à 9.5 % (en pointillé sur le diagramme de la figure 10).

Il y a bon accord entre la température trouvée par Maillot et Morris (54) pour l'eutectique (740°C) et la nôtre (745°C) ; par contre, les températures t_2 de la région riche en CaCl_2 sont en complet désaccord avec le liquidus proposé par ces auteurs. La forme du liquidus de la figure 10 indique une forte déviation par rapport aux solutions idéales et suggère que cette déviation est positive.

Comme on l'a dit, la figure 11 représente le système CaCl_2 - CaC_2 évolué, c'est-à-dire un système ternaire CaCl_2 - CaC_2 -Ca. La représentation d'un tel système demanderait la connaissance exacte de la composition de chaque échantillon au moment de l'enregistrement des courbes ATD, ce qui est pratiquement impossible. Néanmoins nous pouvons faire ressortir les trois points suivants des résultats obtenus. La température de 745°C est vraisemblablement celle de l'eutectique ternaire ; elle est très proche de celle de l'eutectique binaire. La surface de ces pics par unité de masse molaire

de mélange, reste constante au-dessous de 93 % moles de CaCl_2 environ, comme s'il s'agissait d'un seul et même échantillon (figure 13). La quantité d'eutectique ternaire formé est donc la même à partir d'une certaine concentration de CaC_2 de départ, si l'on ne dépasse pas 850°C pendant le chauffage. Le diagramme de la figure 11 rappelle celui du système binaire $\text{CaCl}_2\text{-Ca}$. Cette analogie peut s'expliquer par la solubilité du calcium métallique provenant de la décomposition du carbure dans le chlorure de calcium liquide. Dans ce cas, l'évolution sera limitée, à température constante, par la saturation du CaCl_2 . On peut s'attendre à un pourcentage de décomposition du carbure plus élevé pour les mélanges pauvres au départ et, à la limite, à une décomposition totale (100 %) aboutissant au système Ca-CaCl_2 .

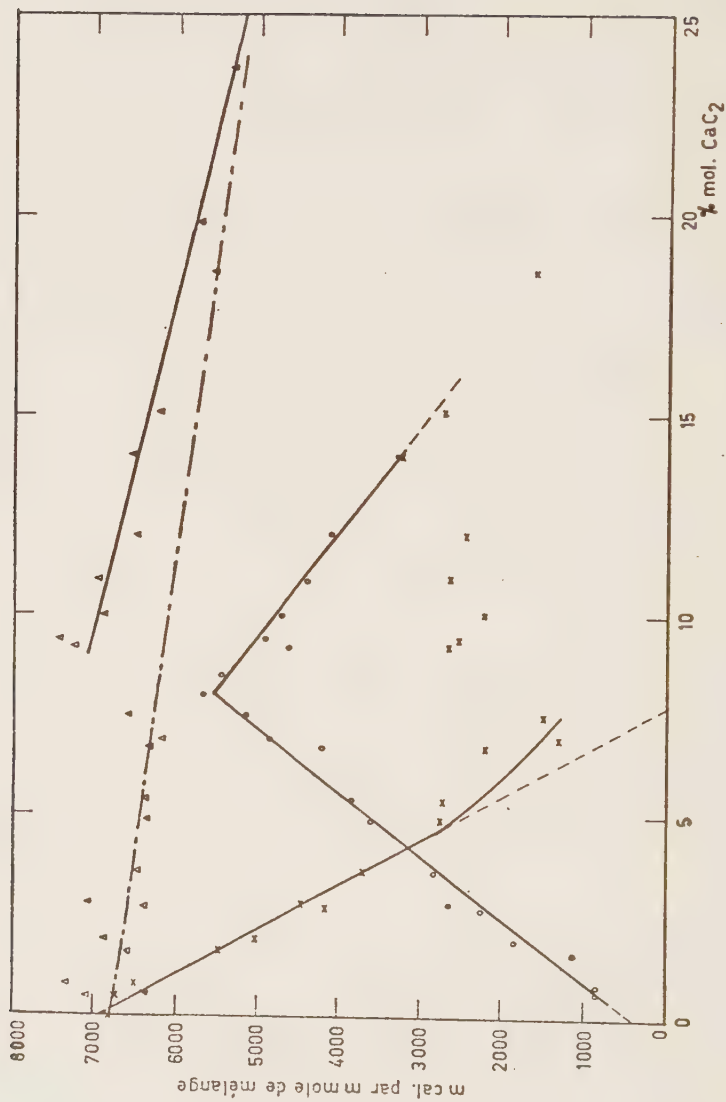


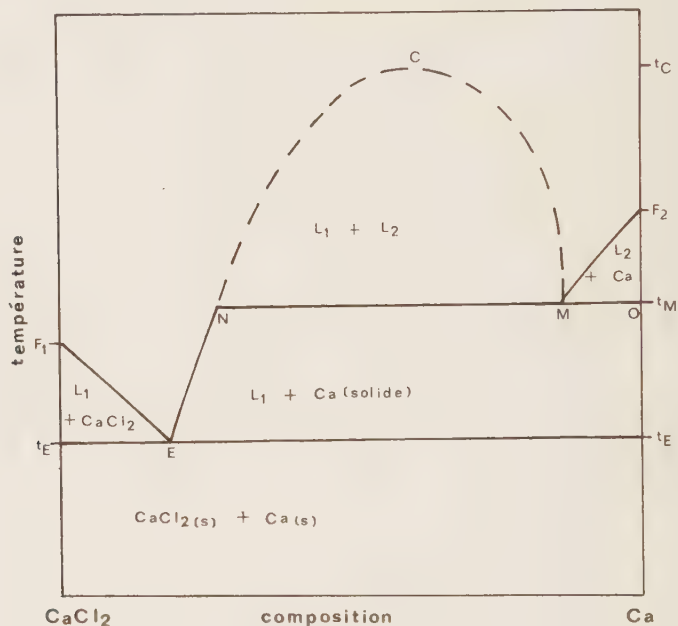
Fig. 12.-- Surfaces des pics ATD, série A.-e-pics t_1 ; -x-pics t_2 ; -Δ-somme des surfaces des différents pics; ---chaleur de fusion de CaCl_2 calculée.



Fig. 13.- Surfaces des pics t_1 , série B.

2.2.1.4. Le diagramme $\text{CaCl}_2 - \text{Ca}$

Le système $\text{CaCl}_2 - \text{Ca}$ entre dans le type général de diagramme schématisé ci-dessous.



Il s'agit d'un diagramme binaire ne comprenant ni composé, ni solution solide ; il est caractérisé par l'existence d'un domaine à deux liquides ; la branche du liquidus riche en calcium EF_2 est brisée par l'horizontale NM . Le domaine délimité par la courbe $NCMN$ est celui à deux solutions liquides L_1 , riche en CaCl_2 et L_2 , riche en Ca . Au point C (consolute), les deux parties des courbes se rejoignent et les deux phases liquides se confondent pour n'en former plus qu'une. t_M est la température monotectique, c'est-à-dire la température constante à laquelle on a, entre N et O , une réaction entre L_1 , L_2 et Ca . Par chauffage entre N et M , on a

$\text{Ca}(\text{solide}) + L_1 \rightarrow L_2$ avec disparition de Ca ; entre M et 0, on a

$\text{Ca}(\text{solide}) + L_1 \rightarrow L_2$ avec disparition de L_1 .

Le point E est l'eutectique $\text{CaCl}_2\text{-Ca}$; la branche du liquidus riche en chlorure de calcium F_1E montre un abaissement, ce qui s'oppose au point de vue des premiers auteurs qui se sont occupés de ce problème, qu'il s'agissait d'une solution colloïdale ou d'une dispersion de Ca dans CaCl_2 liquide. Au-dessus de la température du liquidus, le système est entièrement liquide ; nous parlons dans ce cas de "Ca dissous" sans donner à cette expression une signification précise.

Le diagramme de la page précédente est un schéma général pour ce type de système ; il est valable pour un grand nombre de systèmes binaires métal-halogénure de ce métal. L'importance relative des différentes régions de ces diagrammes peut être très variable selon les systèmes étudiés.

Ces systèmes, à cause de leur intérêt théorique, ont fait l'objet de très nombreux travaux. On réunit sur le tableau III les valeurs obtenues sur le système $\text{CaCl}_2\text{-Ca}$ par différents auteurs ; la figure 14 permet de comparer les formes générales de ces diagrammes. La première chose qui frappe, c'est la grande dispersion que l'on observe dans les résultats. Les causes de ces divergences ne sont pas bien connues ; on peut les attribuer en partie au moins à des techniques ne s'adaptant pas bien à une telle étude. En outre, il faut remarquer :

- 1) que les points sur la courbe NCM ne sont généralement pas décelables par analyse thermique, les effets thermiques étant trop faibles.
- 2) que dans le cas du système $\text{CaCl}_2\text{-Ca}$, les points de fusion des corps purs et les températures eutectique ou monotectique sont très proches ; la composition eutectique et la composition monotectique se trouvent respectivement près du sel et du métal purs.

Tableau III. - Système CaCl_2 -Ca par différents auteurs.

Auteurs	$t^{\circ}\text{C}$	% mole Ca	méthode
Cubicciotti et col. (69)	900	16	AT au refroidiss.
	1000	15	pour t_E et t_M
	1200	30	Trempe + analyse
	767 t_E	5 E	chimique.
	825 t_M	97-99 M	
Feschotte- Ostertag (49)	1000	12.5	Trempe + anal. chim.
Taylor (70)	900	6.99	AT au chauffage pour
	950	7.15	t_E et t_M
	1000	7.47	Trempe + anal.chim.
	1050	7.46	t_M trouvée égale à
	1100	8.10	t fusion de Ca pur
	1150	8.74	trouvée.
	1200	9.22	Solution solide
	1250	9.82	0.6 % de Ca à 755°C
	755 t_E	5.25 E	signalée.
	838 t_M	99.4 M	
Peterson et col. (71)	900	3.8 et 98.98	ATD pour t_E et t_M
	950	4.2 et 98.44	Trempe + anal.chim.
	768 t_E	2 E	
	820 t_M	99.5 M	
Staffansson (72)	1005	7.32	Séparation des pha-
	1101	9.86	ses
	1149	11.4	Trempe + anal.chim.
	1201	16.4	
	1201	17.4	
	1247.6	23.9	
	1250.4	22.8	

Tableau III (suite).

Auteurs	$t^{\circ}\text{C}$	% mole Ca	méthode
Staffansson	1279.7	29.44	ATD au refroidiss. Compositions C, E et M par extrapolation et calcul.
	1326.7	48.55	
	1337.9	64.32	
	1304.8	84.32	
	1248	95.34	
	1338 t_{C}	62 C	
	763 t_{E}	3.3 E	
	826 t_{M}	99.5 M	
Dworkin et col. (73) Bredig (74)	785	2.2	Echantillonnage + anal. chim. AT au refroidissement pour temp. + extrapolation pour compositions E et M
	855	2.95	
	760 t_{E}	2.0 E	
	820 t_{M}	2.7 à 99.5 M	
Emons (75) Richter et col. (76)	753 t_{E}	8 E	AT au refroidissement Analyse chimique.
	829 t_{M}	98.5 M	
	753 t_{E}	2.5 E	
Van Westenburg (77)	860.5	3.57	Pression de vapeur selon Knudsen.
Dosaj, Morris et col. (78)	805	2.73	Mesures électrochim Extrapolation à t_{E} et t_{M} pour trouver les compositions E et N.
	855	3.02	
	905	3.98	
	760 t_{E}	2.1 E	
	826 t_{M}	2.5 N	

Les températures et compositions eutectique, monotectique et critique sont indiquées par t_{E} , t_{M} et t_{C} d'une part, et par E, M et C d'autre part. N indique la composition de début de la réaction monotectique.

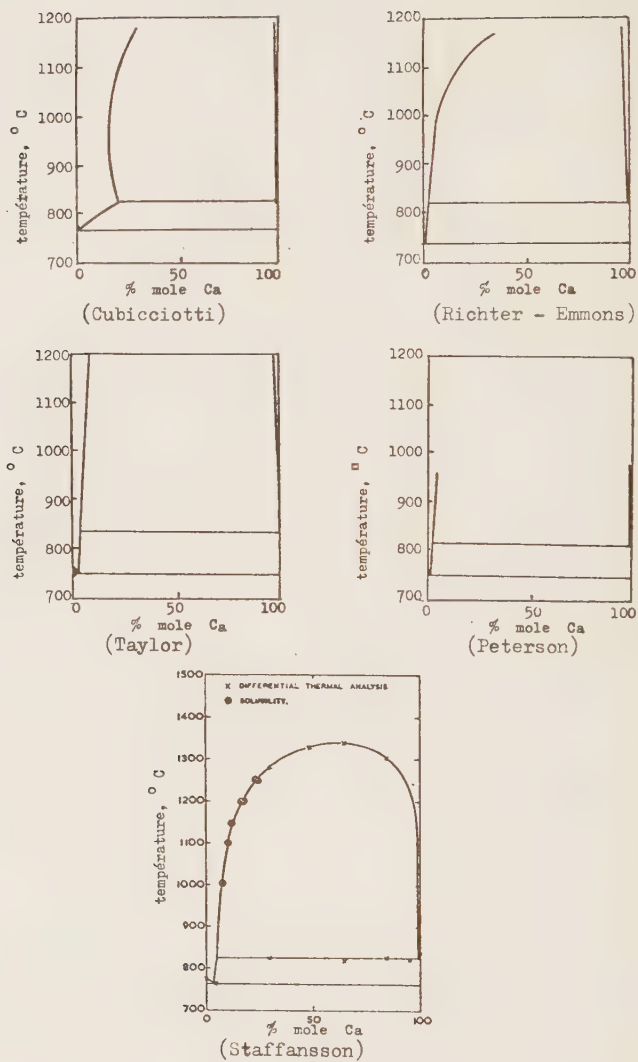


Fig. 14.- Système CaCl_2 -Ca par différents auteurs.

2.2.1.4.1. Mode opératoire et résultats

Nous avons déterminé le diagramme d'équilibre $\text{CaCl}_2\text{-Ca}$, avec l'appareil d'ATD déjà décrit, dans tout le domaine de compositions de 0 à 100 % de calcium, et dans les mêmes conditions que pour le système $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$, avec cependant les modifications ci-dessous.

Le platine étant dans ces conditions légèrement attaqué par le calcium liquide avec formation du composé CaPt_2 (identifié par rayons X), nous avons renoncé à ce matériau et utilisé uniquement les porte-échantillons en acier doux. Ceux-ci étaient convenablement nettoyés avant le remplissage ; l'oxyde de fer éventuellement présent à la surface était décomposé par chauffage des creusets vides à 900°C sous un bon vide (environ 10^{-2} torr).

Comme la pression de vapeur du calcium à la température de fusion est déjà de l'ordre de 2 torr (79), nous avons travaillé en creusets scellés. Pour cela, nous sertissions, dans la boîte à gants, les bords supérieurs des creusets qui étaient alors fermés par soudure à l'arc électrique sous argon. En règle générale, l'étanchéité à l'endroit soudé était parfaite.

Le température maximale de chauffage était de 900°C ; au premier chauffage, les échantillons étaient maintenus à cette température pendant une heure pour équilibrage et homogénéisation.

Les résultats d'ATD obtenus sont indiqués dans le tableau IV. Les températures indiquées sont, pour chaque composition, la moyenne des pics d'au moins deux chauffages successifs reproductibles. Les figures 15a et 15b présentent le diagramme de phases ainsi obtenu.

Les surfaces des pics mesurées et converties en millicalories par millimole de mélange à l'aide du facteur calorimétrique déterminé à différentes températures, sont représentées sur la figure 16 en fonction de la composition molaire.

% molaire Ca	t_1 °C	t_2 °C	t_3 °C
0		772	
0.32		770	
0.75		769	
0.77		769	
1.08	753	767.5	
1.22	754	768	
2.03	751	765	
2.71	753		
3.72	753	765	
5.44	753		
5.67	753		
8.11	752		820
10.22	749		824
19.40	749		830
28.50	753		829
53.02	747		826
57.30	753		827
84.26	~ 748		829
95.16			827
100.00			835

Tableau IV. - Mélanges CaCl_2 -Ca. Températures des pics ATD.

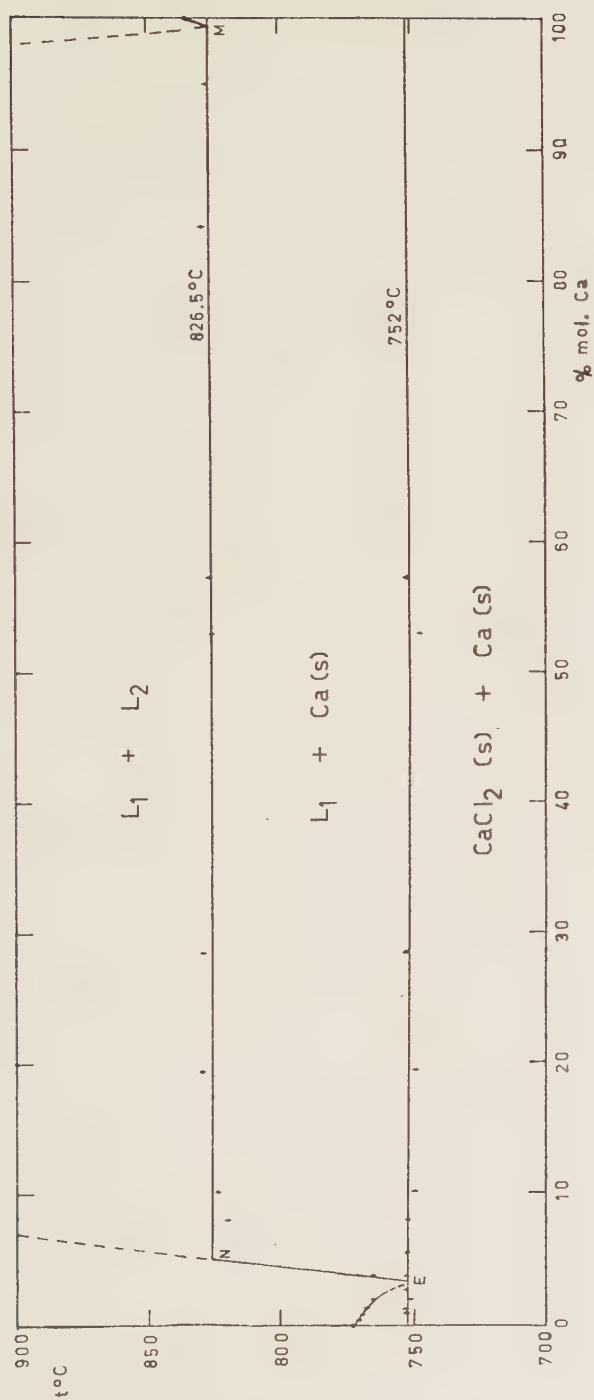


Fig. 15a.- Diagramme de phases CaCl_2 -Ca par ATD.

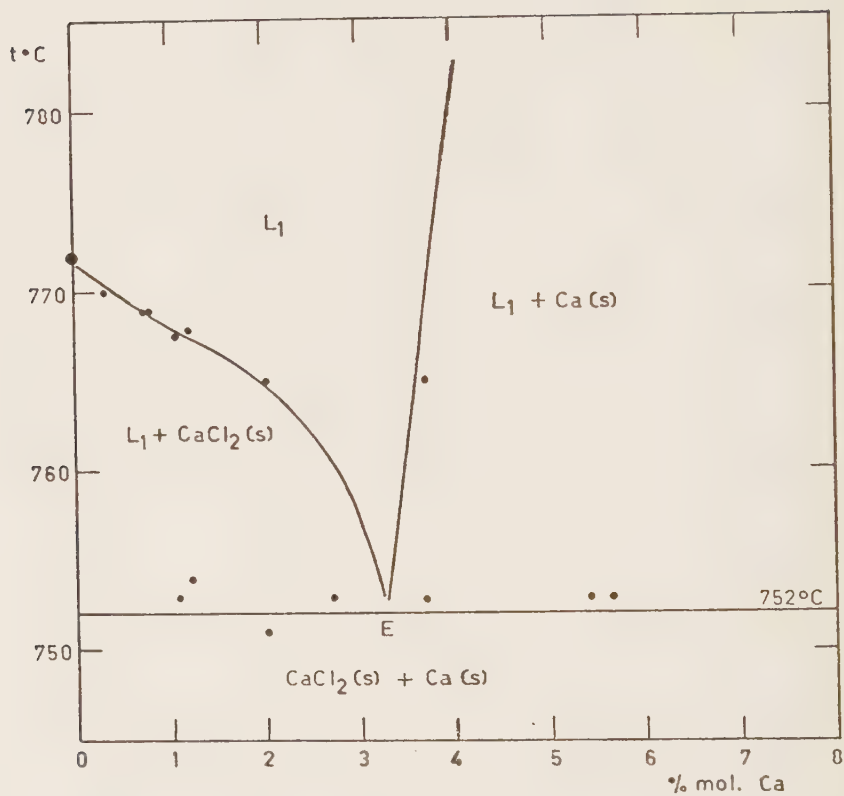


Fig. 15b.- Diagramme de phases CaCl_2 -Ca par ATD; région riche en sel.

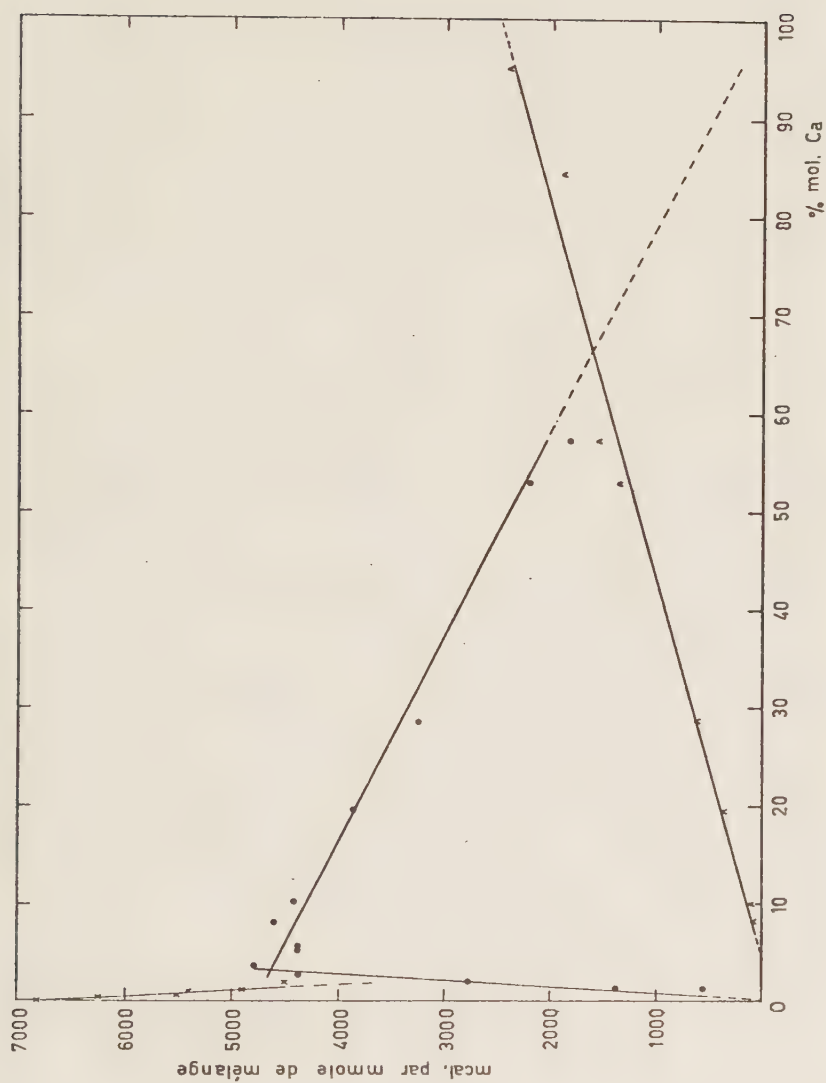


Fig. 16.- Surfaces des pics ATD. x liquidus; • eutectique; Δ monotectique.

2.2.1.4.2. Discussion

Les points intéressants du diagramme sont les suivants :

L'eutectique se trouve à 3.2 % mole de Ca et 752°C. Cette température est la moyenne arithmétique des pics t_1 de tous les échantillons entre 1 et 75 % mole Ca, environ. Au-dessus de cette valeur, la proportion d'eutectique est trop faible pour que l'effet thermique soit visible avec la sensibilité de ΔT employée ; en dessous de 1 % de calcium le pic eutectique est confondu avec le pic t_2 du liquidus. Lorsqu'on se rapproche de l'eutectique, l'importance des pics t_1 augmente et la surface atteint un maximum d'environ 4620 mcal par mmole à la composition de 3.2 % mole Ca.

On voit sur la figure 16 que les surfaces eutectiques tendent à s'annuler lorsqu'on extrapole à 0 et 100 % Ca, ce qui est un signe de l'absence de solutions solides de Ca dans le CaCl_2 et de CaCl_2 dans le Ca. En outre, le fait observé que la température de transition solide-solide du calcium pur à 438°C reste constante jusqu'à 16 mole de CaCl_2 confirme l'absence de solution solide, en tout cas en dessous de cette température.

On a pris pour l'isotherme de la réaction monotectique la moyenne des températures t_3 , soit 826.5°C. Les surfaces associées à cet effet augmentent linéairement avec la teneur en calcium ; la droite représentant cette variation coupe l'axe des concentrations à 4.8 - 5.2 % moles de Ca ; ce point d'intersection correspond à une surface nulle, c'est-à-dire, au début de l'horizontale monotectique (point N sur le diagramme). La composition du système au point M se trouve si près du métal pur que l'ATD n'a pas permis de distinguer les deux pics : monotectique et liquidus riche en calcium. Nous avons calculé cette composition à l'aide de l'abaissement du point de fusion du calcium, en absence de solution solide et en supposant un comportement idéal du solvant dans cette région du diagramme. La formule employée est

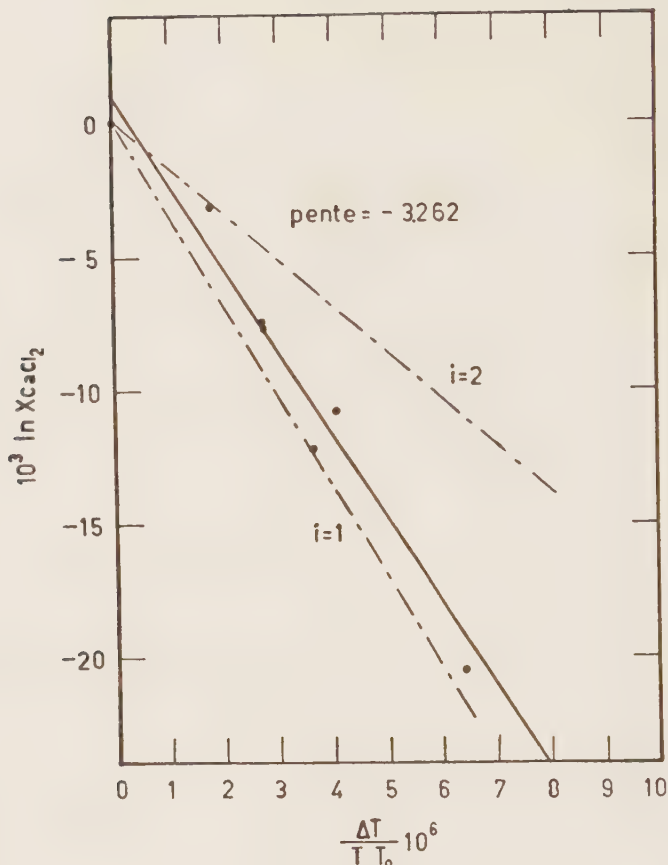
$$\ln x_{\text{Ca}} = \frac{-\Delta H_{f\text{Ca}}}{i R} \left(\frac{T_o - T}{T_o T} \right)$$

dans laquelle

x_{Ca}	= fraction molaire du solvant calcium
$T(^{\circ}K)$	= 1099.5 température monotectique mesurée
$T_o(^{\circ}K)$	= 1108 température de fusion du calcium pur mesurée
$\Delta H_f Ca$ (cal.mole ⁻¹)	= 2040 enthalpie de fusion du calcium (42)
R (cal.mole ⁻¹ deg ⁻¹)	= 1.987
i	= nombre de particules étrangères au solvant par mole de soluté.

On trouve, $x_{Ca} = 0.993$ et 0.996 pour $i = 1$ et $i = 2$, respectivement. L'effet thermique à cette composition, trouvé par extrapolation des surfaces monotectiques, est de l'ordre de 2480 - 2490 mcal par mmole.

En ce qui concerne le liquidus riche en chlorure de calcium, nous avons examiné si le solvant suivait un comportement idéal aux faibles concentrations de calcium. Pour cela, nous avons porté dans la figure ci-après le logarithme de la fraction molaire de $CaCl_2$ en fonction de $\Delta T/TT_o$ avec les valeurs T du liquidus. D'après la formule de la page précédente, appliquée au $CaCl_2$ cette fois, la fonction $\ln x_{CaCl_2} = f(\Delta T/TT_o)$ est une droite dont la pente vaut $-\Delta H_f CaCl_2 / i R$.



Les points expérimentaux se situent ainsi entre les droites calculées avec $i = 1$ et $i = 2$. Lorsque la teneur en Ca augmente, les points se rapprochent de la droite correspondant à $i = 1$. L'enthalpie de fusion calculée dans ce cas à partir de la pente de la droite de régression est de 6481 calories par mole, comparée à 6800 de la littérature pour la fusion du $CaCl_2$ pur à 772°C .

Le diagramme de phases établi n'est pas toujours en bon accord avec ceux donnés dans la littérature. Il a le plus de similitude avec celui de Staffansson, sauf pour la température eutectique qui est de onze degrés inférieure à celle indiquée par cet auteur (763°C). Rappelons cependant que Staffansson a déterminé cette température, avec un seul échantillon, par ATD au refroidissement et la température donnée est celle du début du pic de solidification.

2.2.1.5. Analyse thermique du CaC_2 pur

Nous avons complété cette étude par l'analyse thermique du carbure de calcium pur synthétisé jusqu'à 850°C .

D'une part on a effectué un premier essai avec thermoanalyseur Mettler TA 1000 qui permet d'enregistrer simultanément lors du chauffage ou du refroidissement, les courbes TG de variation de poids de la substance, d'ATD et de T en fonction du temps. La sensibilité de TG choisie était de 10 mg sur une échelle de 254 mm environ (10 pouces), ce qui permet d'observer des variations de poids de l'ordre de 0.02 mg. Les creusets en platine, le taux de chauffage, le débit d'argon et la sensibilité de ΔT employés sont les mêmes que lors de la détermination du système $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$.

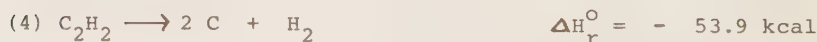
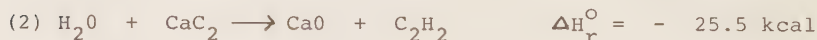
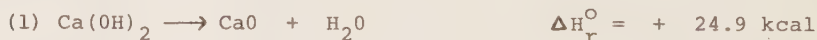
Une série d'essais a été ensuite effectuée avec le microcalorimètre différentiel Mettler TA 2000. Le principe de cet appareil est le même que celui de l'ATD ; il consiste à mesurer la quantité de chaleur nécessaire pour ramener la température de l'échantillon à celle de la référence lorsqu'un effet thermique associé à une transformation de l'échantillon a fait varier différemment sa température de celle de la référence. Le pic ATD qui se forme dans ces conditions est enregistré en même temps que la température ; sa surface est proportionnelle à l'enthalpie de l'effet thermique ; le facteur de proportionnalité ou facteur calorimétrique est fourni à toutes températures par le constructeur et contrôlé de temps en temps par la fusion d'un corps étalon. Grâce aux cinq soudures Au-Ni montées en série des deux thermocouples de la tête de mesure, la sensibilité de l'appareil est extrêmement grande ; dans les conditions de nos essais, elle permet de déceler et de mesurer des effets thermiques de l'ordre de la millicalorie. La température maximale est de 500°C , suffisante dans notre cas pour l'observation des transformations allotropiques solide-solide du carbure de calcium. Les creusets en aluminium d'une contenance d'environ 40 μl sont rendus étanches, après remplissage, par sertissage du couvercle avec une presse ad hoc. La vitesse de chauffage et le débit d'argon sont les mêmes que précédemment.

2.2.1.5.1. Résultats et discussion

Les thermogrammes jusqu'à 850°C établis avec le Mettler TA 1000 présentent en ATD un pic à 450°C, réversible au refroidissement et bien reproductible aux chauffages ultérieurs. Ce pic obtenu à partir de CaC_2 broyé finement correspond évidemment à la transformation allotropique de la forme I du carbure de calcium en sa forme IV cubique stable au-dessus de 450°C, température d'équilibre de ces deux phases solides.

Sur la courbe TG enregistrée en même temps, on observe une perte de poids à 370°C mais uniquement au cours du premier chauffage ; la courbe ATD ne montre aucun pic correspondant à ce départ de matière. Pour un échantillon de 26.25 mg, la perte en poids est de 0.32 mg, soit 1.2 % de la prise initiale (figure 17). Les principales réactions pouvant rendre compte de la perte de poids en atmosphère d'argon sont les suivantes

(ΔH_r^O d'après Barin et Knacke à 600°K) :



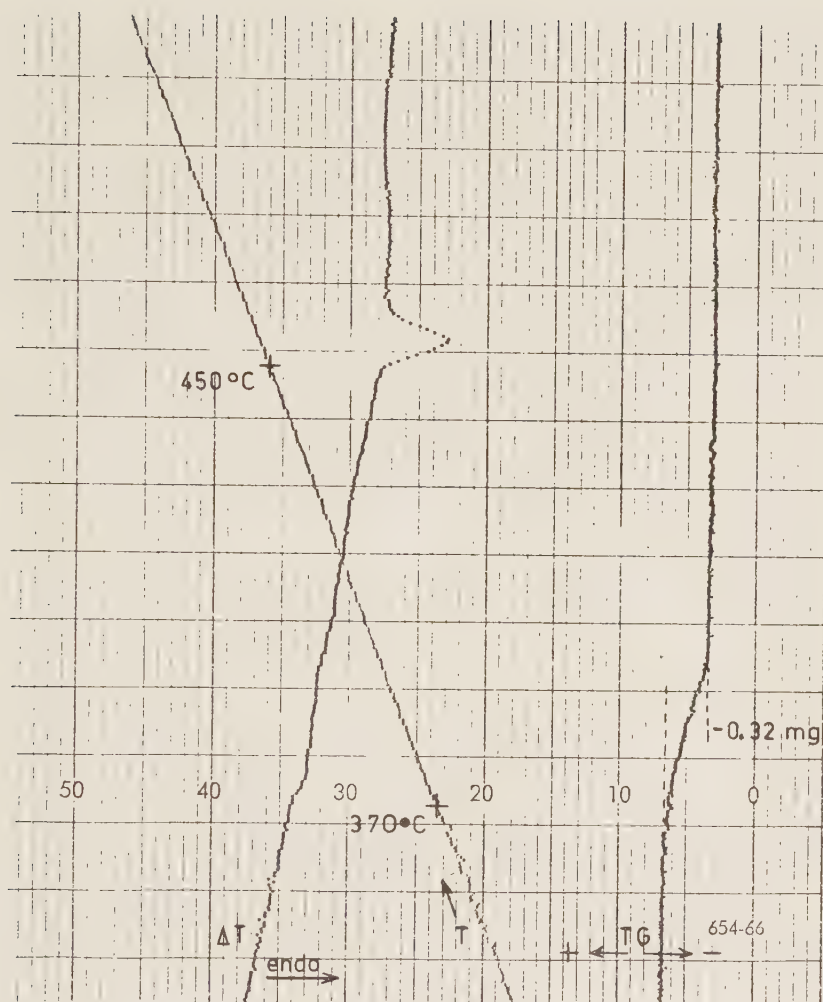


Fig. 17.- Courbes ATD et TG de CaC_2 pur (26.25 mg, Mettler TA 1000).

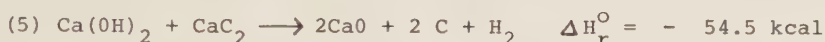
Le départ de 0.32 mg d'eau selon la réaction (1) ou de 0.32 mg d'acétylène selon la réaction (2) prise seule (eau adsorbée), mettent respectivement en jeu 443 et 314 mcal pour l'échantillon de l'exemple. Ces enthalpies devraient se traduire en ATD par un pic visible avec la sensibilité employée ; d'ailleurs, le pic bien visible à 450°C fait intervenir une chaleur sensiblement du même ordre de grandeur. L'enthalpie de la réaction (4) de pyrolyse de l'acétylène avec départ de 0.32 mg d'hydrogène est encore plus importante et il faut, en outre, lui ajouter celle des réactions (2) ou (3) par lesquelles C_2H_2 se forme. D'autre part, le résidu dans le creuset ne laisse aucun insoluble après mise en solution par l'acide dilué. Cette réaction (4) est donc à écarter et il en résulte que c'est la réaction (3) la plus probable car dans ces mêmes conditions elle ne fournit que 7 mcal. On peut alors proposer le processus suivant pour expliquer la perte de poids à 370°C.

Pendant les manipulations, en dépit des précautions prises, l'échantillon absorbe un peu d'humidité et il se forme du $Ca(OH)_2$. Par chauffage, on a vraisemblablement les réactions (1) et (2) presque simultanément, ce qui globalement correspond à la réaction (3). La perte de poids correspond à 0.9 mg de $Ca(OH)_2$ dans la prise initiale, soit environ 3 % en poids. Cela est en bon accord avec l'analyse chimique du produit synthétisé (cf. 2.1.1.1.).

Au microcalorimètre différentiel, on observe d'ailleurs toujours au premier chauffage un pic exothermique vers 368°C qui ne se reproduit plus au refroidissement et aux chauffages ultérieurs. Il s'agit certainement de l'effet thermique accompagnant la perte de poids enregistrée en TG.

Cependant, l'enthalpie calculée à partir de la surface du pic, est quelque 30 à 40 fois plus grande que celle prévue pour le départ de C_2H_2 déterminée d'après nos résultats d'ATD et TG décrits ci-dessus, en supposant que la teneur en hydroxyde de calcium soit du même ordre de grandeur ; cette quantité de chaleur ainsi mesurée correspond, en fait, à 100 % de disparition du carbure de la prise si l'on admet la réaction (3) seule responsable de cet effet (figure 18).

Pour expliquer ce phénomène nous suggérons que dans les conditions de l'analyse thermique au microcalorimètre qui sont différentes de celles du thermoanalyseur Mettler, l'acétylène formé se décompose immédiatement et par conséquent qu'il faut tenir compte de l'enthalpie de cette dernière réaction. Globalement on a donc



La chaleur mesurée dans l'exemple de la figure 18 correspond à environ 0.07 mg de Ca(OH)_2 dans la prise, soit 1.4 % en poids.

Le pic de transformation allotropique est visible normalement à $447 - 448^\circ\text{C}$ et bien reproductible aux refroidissements et chauffages successifs. La moyenne des enthalpies molaires déterminées sur plusieurs thermogrammes est de 730 ± 50 calories ; elle est environ deux fois plus faible que la valeur généralement admise dans la littérature à partir des calculs de Kelley et Moore (36, 37), mais du même ordre de grandeur que celle mesurée par Bredig (30) :

$\Delta H \text{ cal.mole}^{-1}$	température $^\circ\text{C}$	référence
600 ± 200	450	30
1330 ± 200	447 ± 5	36, 37
730 ± 50	447 - 448	ce travail

La transformation solide-solide montre, au refroidissement, deux effets séparés par moins de trois degrés et cela d'une façon très reproductible pour des cycles chauffage-refroidissement. Dans le but de comparer ces transitions avec les observations de Bredig (cf. 1.2.1.2., schéma 2), nous avons enregistré les courbes d'un échantillon synthétisé et broyé d'une façon moins poussée que d'habitude. Nous observons alors (figure 19) dans la zone qui nous intéresse deux pics mieux séparés, dont le premier se trouve à une température légèrement supérieure qu'auparavant : 454.5°C .

Au vu de ces résultats et des observations de Bredig (30, 33), nous interprétons les transitions du carbure synthétisé de la manière suivante.

Par synthèse à 1000°C nous obtenons CaC_2 IV cubique, la forme stable à cette température ; au refroidissement dans le four, celui-ci se transforme en CaC_2 I stable et partiellement en CaC_2 III métastable. Par broyage à température ordinaire, la forme III se transforme en I et, au cours du chauffage de l'analyse thermique, cette forme I, pratiquement pure, se transforme en CaC_2 IV à la température de transition de $447 - 448^{\circ}\text{C}$. Lorsque le carbure n'a été que grossièrement broyé, la forme III subsiste, en partie au moins, et par chauffage I et III donnent IV à des températures légèrement différentes et avec un léger retard par rapport à la transition CaC_2 I (pur) $\longrightarrow$ CaC_2 IV.

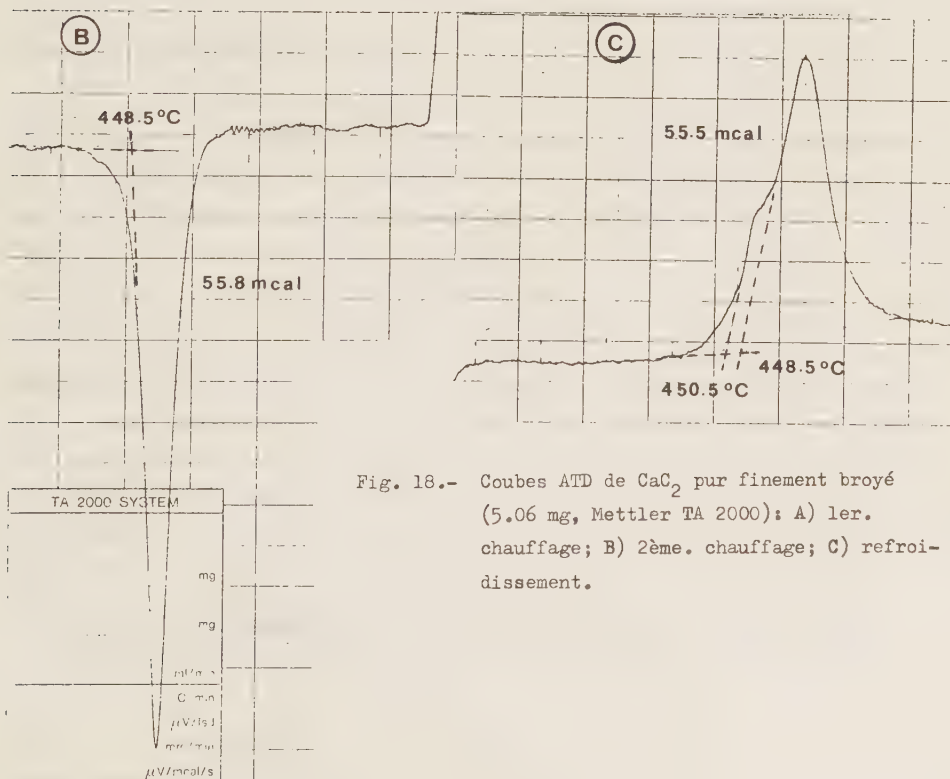
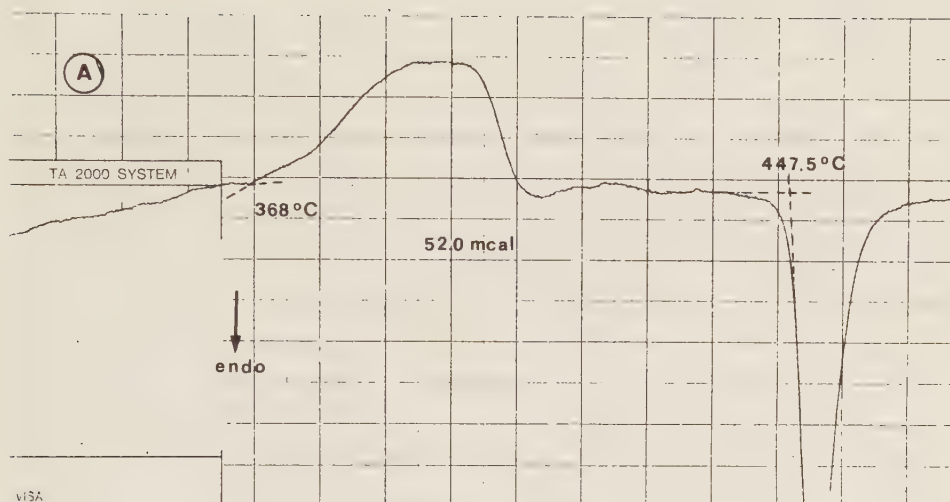


Fig. 18.- Coubes ATD de CaC_2 pur finement broyé (5.06 mg, Mettler TA 2000): A) 1er. chauffage; B) 2ème. chauffage; C) refroidissement.

2.2.2. Dissociation thermique du CaC_2 pur et en solution dans le CaCl_2

L'évolution du système CaCl_2 - CaC_2 constatée en analyse thermique différentielle nous a amenés à étudier la dissociation thermique du carbure de calcium. Il était intéressant, en particulier, de connaître l'influence des principaux facteurs pouvant agir sur la vitesse et sur le degré de décomposition du CaC_2 en solution dans le CaCl_2 liquide : composition initiale, température et durée de chauffage.

2.2.2.1. Mode opératoire

Nous avons tout d'abord procédé de la manière suivante : Dans un creuset de fer d'une contenance de 40 ml, nous avons mis des mélanges de CaCl_2 et de CaC_2 de composition connue et l'avons amené à fusion dans le four déjà décrit (2.1.1.) et maintenu à une température bien déterminée. A des intervalles de temps réguliers, nous avons opéré des prélèvements avec des baguettes qui traversaient le couvercle du four et plongeaient dans la masse fondue ; ces prélèvements étaient soumis à l'analyse. Cela devait nous permettre, avec un seul creuset, de déterminer l'influence du paramètre temps sur l'évolution d'un mélange connu à une température donnée. En fait, les résultats se sont montrés tout à fait incohérents. D'une part la différence entre l'alcalinité totale et la somme CaC_2 plus Ca montrait une hydrolyse appréciable, et d'autre part, la teneur en C. de deux prélèvements effectués au même temps était assez différente ; cela provenait du fait que le carbone formé par dissociation flotte en partie sur le bain et qu'en conséquence sa répartition est tout à fait irrégulière.

Nous avons alors adopté le mode opératoire suivant, avec des résultats satisfaisants.

Des mélanges CaCl_2 - CaC_2 de composition connue sont chauffés dans des creusets séparés et maintenus à la température désirée durant un temps donné ; après refroidissement, le contenu total du creuset est analysé. On a utilisé des creusets cylindriques en

acier doux de 10 mm de diamètre et 25 mm de hauteur, dont la capacité était de 1.2 gramme de produit. Ils étaient fermés lors des essais par un couvercle bien ajusté.

La carburation de l'acier dans les conditions de température étudiées est négligeable ; un essai en parallèle dans un creuset de platine a fourni les mêmes résultats quant à la teneur en carbone libre ; la différence du poids des creusets vides avant et après leur utilisation varie entre + 0.8 et - 0.9 mg.

Les mélanges ont été préparés dans la boîte à gants. Afin d'éviter, autant que possible, l'hydrolyse des produits, la durée des pesées a été réduite au strict nécessaire. C'est pourquoi la composition des mélanges n'a jamais été exactement la même.

Dans le cas du carbure de calcium pur, nous avons utilisé les creusets de l'ATD en acier doux qui ont été scellés par soudure ; les prises étaient de l'ordre de 100 mg de CaC_2 . Les creusets étaient soigneusement nettoyés et décapés avant leur utilisation. Le chauffage était effectué sous argon dans le four vertical déjà décrit pour la synthèse du CaC_2 ; la température était maintenue à plus ou moins 5°C .

La méthode d'analyse employée est la suivante :

L'échantillon pesé est traité par un volume déterminé d'une solution d'acide chlorhydrique dilué de titre connu dans le dispositif déjà utilisé pour la mesure de volumes gazeux (cf. 2.1.1.1.). Le volume de gaz dégagé est mesuré dans la burette à gaz, puis envoyé dans un absorbeur du type Orsat contenant de l'acétone pour retenir l'acétylène. Le volume du gaz restant nous permet de calculer la teneur en calcium de l'échantillon et la différence de volume, celle de CaC_2 . Des essais préliminaires avaient montré, à la chromatographie gazeuse, que tout l'acétylène est absorbé après trois ou quatre barbotages dans l'acétone ; ces essais ont confirmé que le gaz restant est uniquement de l'hydrogène. La solution restant dans l'éprouvette d'hydrolyse est étendue avec un léger excès de HCl 0.1 N et titré en retour par la soude de même titre ; on obtient ainsi l'alcalinité totale qui doit correspondre au carbure de départ. La différence entre cette alcalinité et la somme de CaC_2 et Ca déterminée par la mesure

des volumes des gaz, nous indique la teneur en chaux de l'échantillon.

Le résidu insoluble, constitué par le carbone, est filtré, lavé, séché et pesé. Le chlorure de calcium est dosé dans le filtrat par la méthode de Volhard en tenant compte de l'acide chlorhydrique introduit pour la mise en solution ; la précision de ces dosages permet de retrouver le CaCl_2 de départ à plus de 99 % ; par la suite, nous avons considéré le chlorure de calcium inchangé par le traitement thermique.

La pureté du carbone provenant de la filtration de la solution d'hydrolyse est contrôlée par combustion dans l'oxygène dans un four chauffé vers 920°C . Le four est constitué d'un tube en quartz d'un diamètre de 10 mm au centre duquel on dispose la nacelle de platine contenant le carbone. Le courant d'oxygène qui traverse le tube entraîne le CO_2 formé qui est retenu dans un tube absorbeur à amiante sodé. La différence de poids de ce tube nous permet de connaître la teneur en carbone du filtrat. Il est nécessaire de procéder, avant l'analyse, à des essais à blanc avec la nacelle vide d'une part, et des quantités connues de carbone pur, d'autre part, pour déterminer la précision et les limites de la méthode. Le carbone dosé doit correspondre au carbure décomposé et être équivalent au calcium trouvé.

2.2.2.2. Résultats et discussion

2.2.2.2.1. Décomposition du CaC_2 pur

On a réuni, dans le tableau V ci-après, les résultats obtenus avec une dizaine d'échantillons de carbure de calcium pur chauffés à 850°C , exprimés en pourcentage de CaC_2 décomposé par rapport à la prise initiale et calculés à partir du carbone retrouvé ; le carbure déterminé par mesure du volume d'acétylène donne, en moyenne, un pourcentage de CaC_2 décomposé de 2 % plus élevé.

L'échantillon N° A 1 a été refroidi et analysé une fois la température de 850°C atteinte ; c'est à partir de ce moment que la durée du chauffage est comptée.

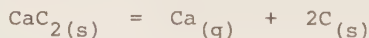
Tableau V. - Décomposition de CaC_2 pur à 850°C

N° échant.	durée heures	% CaC_2 décomposé
A 1	0	2.05
A 2	1	2.88
A 3	2	2.13
A 4	4	2.64
A 5	6	2.83
A 6	8	2.48
A 7	12	2.96
A 8	14	2.93
A 9	18	2.37
A 10	22	2.87

Moyenne : 2.5 % CaC_2 décomposé.

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par ATD et TG du CaC_2 pur et ceux calculés à partir des dosages de contrôle du produit synthétisé. Il se confirme donc que le carbure de calcium pur ne se décompose pas à cette température ; le carbone dosé provient de la pyrolyse de l'acétylène formé par l'humidité de l'échantillon. Par ailleurs, nous n'avons jamais trouvé d'hydrogène dans les gaz d'hydrolyse de ces échantillons.

La pression de vapeur du calcium au-dessus du carbure de calcium pur a été calculée avec les caractéristiques thermodynamiques de la littérature (cf. 1.2.2.). A 850°C elle vaut 2×10^{-7} atmosphères, c'est-à-dire que la réaction de dissociation



ne doit pas être perceptible à cette température, ce qui est en bon accord avec les résultats trouvés.

2.2.2.2.2. Décomposition du carbure de calcium en solution dans le chlorure de calcium

Le pourcentage de CaC_2 décomposé à 800 et 850°C en fonction de la durée de chauffage est donné dans les tableaux VI et VII. Il a été tenu compte de la décomposition de CaC_2 par hydrolyse selon la valeur moyenne du paragraphe précédent (2.5 % du CaC_2 initial). La composition initiale des différents mélanges étudiés était proche à moins de 1 % mole de CaC_2 ; la composition indiquée est la moyenne de chaque série.

Tableau VI. - Décomposition de CaC_2 en solution dans CaCl_2 à 800°C. Composition initiale 11.2 % mole CaC_2

N° échant.	durée heures	% CaC_2 décomposé
B 1	0	0.19
B 2	1	3.98
B 3	2	3.69
B 4	4	3.77
B 5	6	3.53
B 6	8	3.63

Moyenne : 3.7 % CaC_2 décomposé (sans tenir compte de l'échantillon B 1)

Tableau VII. - Décomposition de CaC_2 en solution dans CaCl_2 à 850°C . Composition initiale 9.6 % mole CaC_2

N ^o échant.	durée heures	% CaC_2 décomposé
C 1	0	1.68
C 2	1	4.38
C 3	2	3.77
C 4	3	4.73
C 5	4	4.62
C 6	6	5.17
C 7	10	5.05

Moyenne : 4.6 % CaC_2 décomposé (sans tenir compte de l'échantillon C 1)

La figure 20 montre ces résultats graphiquement. Nous constatons que dans les deux séries la décomposition du carbure de calcium est relativement rapide, l'équilibre est atteint après une heure de chauffage. La décomposition à 850°C un peu plus forte qu'à 800°C , reste du même ordre de grandeur.

La composition molaire des mélanges ternaires finals, calculée avec la valeur moyenne de décomposition, est 88.8 % CaCl_2 -10.8 % CaC_2 -0.4 % Ca dans le cas du mélange à 11.2 % de CaC_2 initial chauffé à 800°C , et 90.4 % CaCl_2 -9.2 % CaC_2 -0.4 % Ca dans le cas du mélange à 9.6 % de CaC_2 chauffé à 850°C . Les rapports molaires Ca/CaC_2 sont, respectivement

$$\text{Ca}/\text{CaC}_2 = 3.8 \times 10^{-2} \text{ à } 800^\circ\text{C}$$

et

$$\text{Ca}/\text{CaC}_2 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ à } 850^\circ\text{C}$$

Ces rapports donnent une première idée de la forte diminution de l'énergie libre de la réaction de dissociation de CaC_2 en solution dans CaCl_2 , par rapport à la dissociation du corps pur.

La situation se présente différemment avec des concentrations plus faibles en CaC_2 au départ. Le tableau VIII et la figure 21 montrent les résultats de la décomposition du carbure de calcium dans des solutions de composition variable, par chauffage à température et durée fixes.

Tableau VIII. - Décomposition de CaC_2 en solution dans CaCl_2 à 800°C en fonction des teneurs initiales. Durée 4 heures

N ^o échant.	Composition initiale % mole CaC_2	% CaC_2 décomposé
B 7	3.9	27.1
B 8	4.7	27.1
B 9	6.2	19.0
B 10	9.3	3.6
B 11	10.0	4.0
B 4	11.2	3.8
B 12	12.7	4.3

Au-dessous de 9 % mole CaC_2 , environ, le pourcentage de décomposition du carbure de calcium est beaucoup plus important et semble dépendre fortement de la composition initiale du mélange. Les rapports molaires Ca/CaC_2 calculés pour ces échantillons n'approchent pas d'une valeur constante, comme c'est le cas des échantillons plus riches en CaC_2 que 9 % ; il n'est pas sûr que l'équilibre ait été atteint après quatre heures de chauffage avec les échantillons B 7, B 8 et B 9. L'évolution des solutions pauvres en CaC_2 est probablement lente, en accord avec nos observations en analyse thermique différentielle.



Fig. 2. -- Production of CaO en solution dans CaCl_2 . Influence de la température et du
 temps de chauffage: x 5°C ; o 0°C.

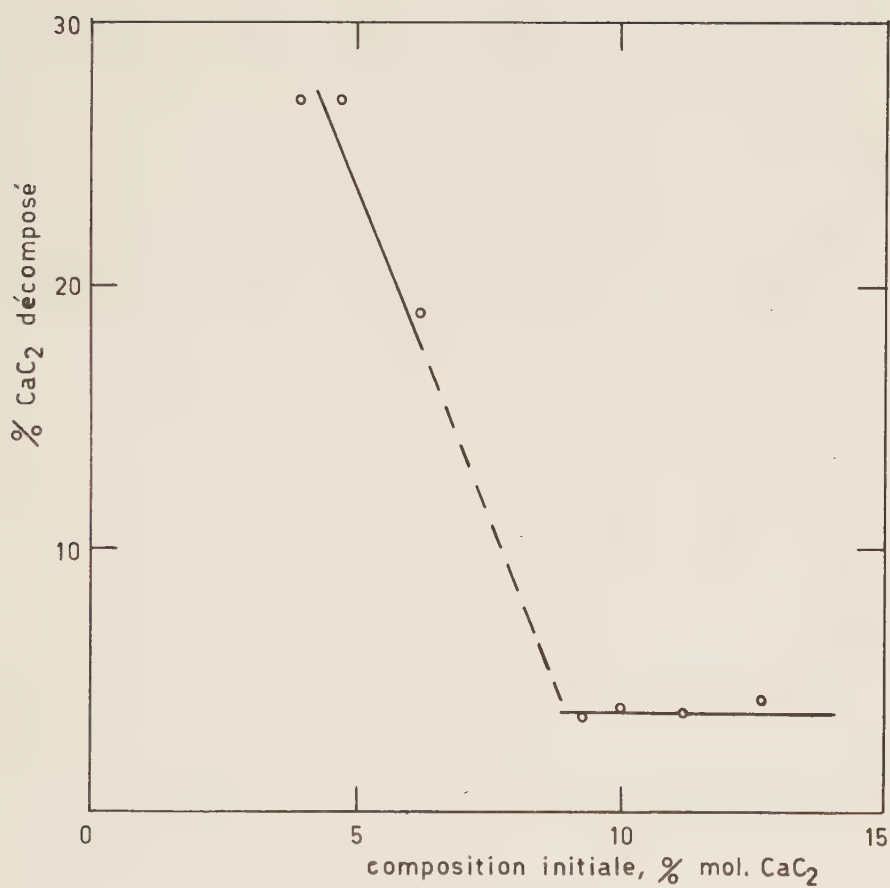


Fig. 21.- Décomposition de CaC_2 en solution dans CaCl_2 à 800°C en fonction des teneurs initiales. Durée 4 heures.

2.2.3. Distillation des mélanges $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$ et $\text{CaCl}_2\text{-Ca}$

Ces essais ont été effectués en vue d'obtenir des informations complémentaires sur la structure et le comportement des systèmes $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$ et $\text{CaCl}_2\text{-Ca}$. A notre connaissance, cette technique n'avait encore jamais été mise en oeuvre pour l'étude de ces mélanges. Elle était notamment destinée à nous fournir des renseignements sur l'activité des espèces en solution et sur les conditions dans lesquelles le Ca peut s'en séparer.

La figure 22 montre les pressions de vapeur de Ca pur (79), CaCl_2 pur (47) et de Ca au-dessus de CaC_2 pur en fonction de la température. Ces dernières valeurs ont été calculées à partir des caractéristiques thermodynamiques (40).

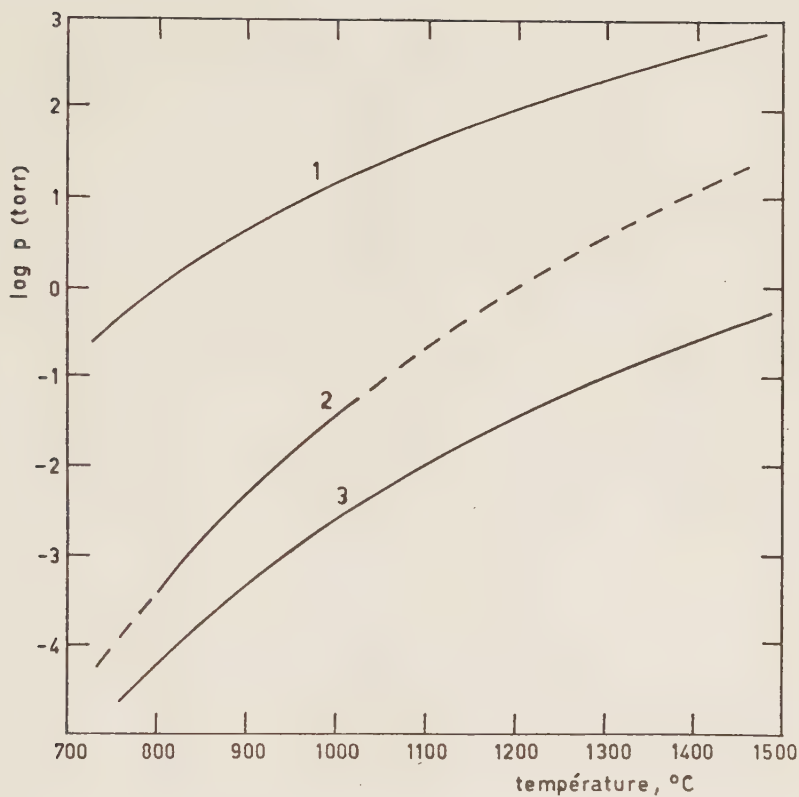


Fig. 22.- Pressions de vapeur: 1) $\text{Ca}_{(s,1)} / \text{Ca}_{(g)}$
 2) $\text{CaCl}_{2(s,1)} / \text{CaCl}_{2(g)}$
 3) $\text{CaC}_{2(s)} / \text{Ca}_{(g)} + 2\text{C}_{(s)}$

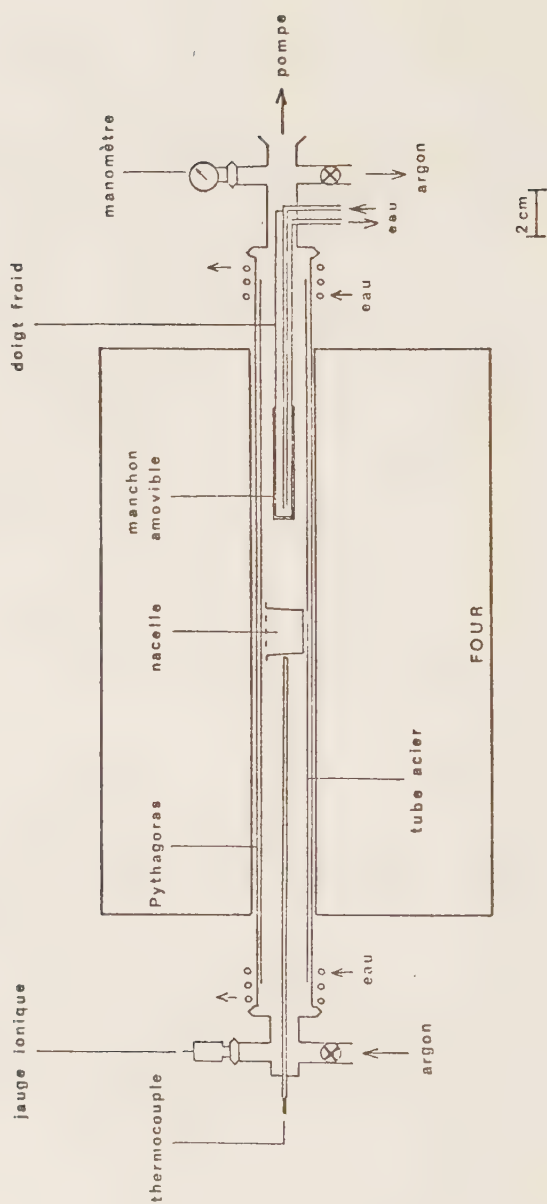


Fig. 23.- Schéma général de l'appareil de distillation.

2.2.3.1. Appareillage

Le dispositif employé est représenté sur la figure 23. Il comprend principalement un four horizontal à résistance en Khantal-A dont l'alimentation en courant est réglée par un autotransformateur. L'enceinte de réaction est constituée d'un tube Pythagoras étanche aux gaz jusqu'à 1300°C . Ce tube est muni aux extrémités de rodages appropriés permettant la mise en place du doigt froid servant de condenseur et comprenant les entrées et sorties d'argon ainsi que la liaison avec la pompe à vide. Un tube en acier doux protège le Pythagoras des projections ou des gaz se dégageant lors des essais. La température est contrôlée par un thermocouple Pt/Pt-Rh 10, protégé par une gaine en acier et dont la soudure chaude touche la nacelle. Celle-ci, en acier doux, d'une contenance d'environ 6.5 ml peut être recouverte d'un couvercle. Le condenseur refroidi à l'eau possède un manchon amovible placé à 4 cm de la nacelle sur lequel le condensat peut être facilement recueilli. Le vide est obtenu au moyen d'une pompe à palettes Alcatel (type PV 2008) et mesuré au moyen d'une jauge ionique Balzers type Hi-Fi, avec dispositif de mesure IMG 010.

2.2.3.2. Mode opératoire

Les pesées des constituants des mélanges étudiés ont été effectuées dans la boîte à gants, aussi rapidement que possible, pour éviter la contamination par l'humidité de l'air. Dans ces conditions, il n'était pas possible d'obtenir des mélanges d'une composition tout à fait identique.

La nacelle était placée dans le tube au milieu du four sous courant d'argon. Dans la règle, le chauffage était enclenché seulement lorsque le vide désiré était atteint ; cependant, pour s'assurer que les corps ne subissent pas de perte par évaporation avant la formation de la solution, les échantillons D 6, D 8 et D 10 ont été chauffés sous argon à 850°C , maintenus une heure à cette température, refroidis à 600°C , puis après établissement du vide, chauffés à la température de l'essai.

L'autotransformateur était réglé de manière à avoir toujours le même taux de chauffage quasi linéaire (environ 7 degrés par minute). La température finale était maintenue constante à 5 degrés près pendant la durée de l'essai. Les variations de température et de pression au cours du temps ont été notées ; en général, on a observé lors du départ de matières volatiles, un abaissement notable du vide.

A la fin de l'expérience, on laisse refroidir sous vide jusqu'à 300-350°C et on fait passer un courant d'argon dans le tube. Une fois l'enceinte complètement refroidie, on sort le doigt froid et la nacelle et on procède aux examens et analyses du distillat déposé sur le manchon amovible et du résidu restant dans la nacelle. Nous avons renoncé à peser ces substances car un peu d'hydrolyse ne peut être évitée en dépit des précautions prises.

Nous avons utilisé les mêmes méthodes d'analyse que celles déjà décrites (2.2.2.1.) pour ces mélanges :

Distillat : Ca par mesure du volume d'hydrogène dégagé lors du traitement par l'eau. Alcalinité totale par titration volumétrique.

CaCl₂ par dosage du chlorure par la méthode de Volhard.

Résidu : Ca par mesure du volume d'hydrogène ainsi que par calcul à partir du carbone libre et du Ca distillé.

CaC₂ par mesure du volume d'acétylène dégagé et par calcul à partir de l'alcalinité totale et de la teneur en calcium.

C par mesure de CO₂ formé par oxydation du carbone filtré et séché.

CaCl₂ par dosage du chlorure par la méthode de Volhard.

Les conditions de chaque essai sont rassemblées ci-dessous. La durée est comptée à partir du moment où la température de l'essai est atteinte.

Système $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$:

N° essai	% molaire CaC_2	vide torr	température °C	durée heures
D 0	100	2×10^{-3}	1050	5 1/2
D 1	14.8	2×10^{-1}	850	3
D 2	16.2	2×10^{-3}	850	5 1/2
D 3	15.1	2×10^{-3}	950	2
D 4	18.3	2×10^{-3}	950	5
D 5	11.3	2×10^{-3}	1050	5 1/2
D 6	14.3	2×10^{-3}	1050	5 1/2
D 7	6.6	2×10^{-3}	1050	5 1/2

Système $\text{CaCl}_2\text{-Ca}$:

N° essai	% molaire Ca	vide torr	température °C	durée heures
D 8	11.9	2×10^{-3}	850	1
D 9	12.8	2×10^{-3}	1050	1/2
D 10	13.0	2×10^{-3}	1050	1

2.2.3.3. Résultats

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 24 la variation de la pression et de la température pour l'essai D 5. La montée rapide de la pression, avec un maximum près de 350°C , est attribuée au départ de faibles quantités d'acétylène, en accord avec nos résultats précédents (cf. 2.2.1.5.). Vers 700°C , lors du chauffage, le vide se rétablit rapidement à 0.002 torr, montrant bien que le phénomène signalé plus haut est temporaire et n'intéresse qu'une faible partie de la substance. Juste avant

le domaine isotherme, après un peu plus de deux heures de chauffage, on observe une augmentation de la pression qui est due à la distillation ; le rétablissement du vide, après environ huit heures, indique la fin de la distillation.

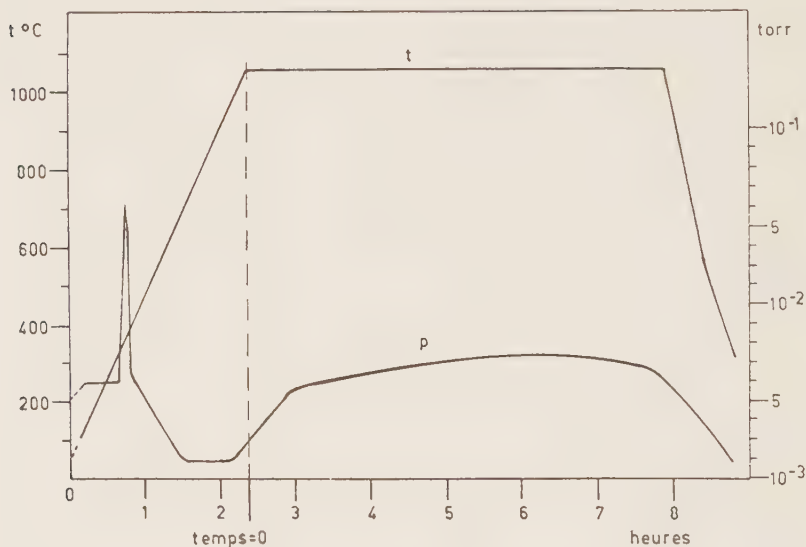


Fig. 24.- Distillation D 5. Température (t) et pression (p) au cours du temps.

Les résultats obtenus exprimés en quantités absolues sont réunis ci-après. Dans l'ensemble, l'analyse chimique permet de retrouver les produits de départ à plus ou moins 3 %, ce qui entre dans les limites de précision et d'erreurs des méthodes utilisées.

Système CaCl_2 - CaC_2 :

N ^o essai	mélange initial mg		distillat mg		résidu mg			
	CaC_2	CaCl_2	Ca	CaCl_2	Ca	CaC_2	CaCl_2	C
D 0	407.49	--	5.0	--	--	385.0	--	4.5
D 1	134.03	1337.99	tr	tr	5.8*	122.6	nd	3.5
D 2	172.20	1541.78	12.8	157.6	21.7*	111.5	1365.0	20.7
D 3	138.15	1343.46	9.5	295.3	13.9*	88.5	994.4	14.0
D 4	172.13	1329.57	34.5	691.5	7.2*	96.2	597.9	25.0
D 5	104.04	1414.09	38.4	1408.1	--	42.1	tr	21.0
D 6	134.25	1386.75	47.8	1372.8	--	53.6	tr	26.5
D 7	71.80	1767.60	43.8	1761.8	--	tr	tr	25.0

Système CaCl_2 -Ca :

N ^o essai	mélange initial mg		distillat mg		résidu mg	
	Ca	CaCl_2	Ca	CaCl_2	Ca	CaCl_2
D 8	65.02	1327.89	29.2	199.8	38.4	1109.8
D 9	62.89	1182.94	50.8	960.9	13.8	222.0 +
D 10	84.07	1557.98	82.6	1539.8	tr	tr

Notes :

tr : traces, moins de 0.1 mg Ca et moins de 0.3 mg CaCl_2 nd : non dosé, pratiquement c'est le CaCl_2 de départ

* : Ca dans le résidu par différence entre carbone dosé et calcium distillé

+ : CaCl_2 dans ce résidu par différence.

Pour faciliter les comparaisons et la discussion, nous avons exprimé ces résultats sur les tableaux suivants en % de Ca et de CaCl_2 distillés par rapport aux quantités totales théoriques, et, dans la dernière colonne, en % molaire de Ca du distillat. Les conditions des essais sont également répétées.

Système CaCl_2 - CaC_2 :

N° essai	% molaire CaC_2 initial	vide torr	temp. °C	durée heures	% Ca distillé	% CaCl_2 distillé	% molaire Ca dans distillat
D 0	100	2×10^{-3}	1050	5 1/2	2	--	--
D 1	14.8	2×10^{-1}	850	3	0	0	--
D 2	16.2	2×10^{-3}	850	5 1/2	12	10	18
D 3	15.1	2×10^{-3}	950	2	11	22	8
D 4	18.3	2×10^{-3}	950	5	32 (35*)	52 (57*)	12
D 5	11.3	2×10^{-3}	1050	5 1/2	59	99	7
D 6	14.3	2×10^{-3}	1050	5 1/2	57	99	8.8
D 7	6.6	2×10^{-3}	1050	5 1/2	97	100	6.5

* extrapolé pour 5 1/2 heures.

Système CaCl_2 - Ca :

N° essai	% molaire Ca initial	vide torr	temp. °C	durée heures	% Ca distillé	% CaCl_2 distillé	% molaire Ca dans distillat
D 8	11.9	2×10^{-3}	850	1	45	15	29
D 9	12.8	2×10^{-3}	1050	1/2	81	81	12.8
D 10	13.0	2×10^{-3}	1050	1	98	99	13

2.2.3.4. Discussion

Il n'a jamais été possible de séparer par ces distillations le calcium pur des systèmes étudiés, même en choisissant, comme pour l'essai D 8, les conditions de pression et température basées sur les courbes de la figure 22 des corps purs, devant permettre une séparation presque complète si ces derniers se comportent comme tels. Bien que le distillat soit dans cet exemple plus riche en calcium que le mélange de départ, la proportion de chlorure de calcium reste importante. Dans le cas d'un mélange de corps purs, le rapport molaire théorique $\text{Ca}:\text{CaCl}_2$ devrait être à 850°C de $1.96:1.4 \times 10^{-3}$, soit environ 1500. Le rapport obtenu de 0.4 montre un comportement tout à fait différent de celui d'un mélange de corps purs.

Il ne s'agit pas non plus d'une solution idéale de Ca dans CaCl_2 ; en effet, si c'était le cas, la pression de vapeur devrait satisfaire la loi de Raoult $p_i = p_i^0 x_i$, dans laquelle p_i est la pression partielle du corps i au-dessus de la solution, p_i^0 la pression de vapeur de i pur à la température considérée et x_i sa fraction molaire dans la solution. Pour l'essai D 8, par exemple, le calcul donne

$$P_{\text{Ca}} = 1.96 \times 0.119 = 0.233 \text{ torr}$$

et

$$P_{\text{CaCl}_2} = 1.4 \times 10^{-3} \times 0.881 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ torr}$$

et le rapport molaire du distillat devrait être environ 190 moles de calcium pour une mole de chloruré. Donc, le Ca dissous dans le CaCl_2 , qu'il provienne de l'adjonction de métal pur ou de la dissociation dans le bain de CaC_2 , est retenu beaucoup plus fortement que s'il s'agissait d'une solution idéale. Il y a entre CaCl_2 et Ca métallique une réaction à variations d'enthalpie et d'énergie libre négatives et non négligeables. Sans proposer pour autant ici d'hypothèse sur les mécanismes, c'est à cette énergie qu'il faut attribuer la nettement plus grande dissociation de CaC_2 en solution dans CaCl_2 que pur.

On sait, d'une manière générale, qu'une substance distille ou sublime notablement lorsque sa pression de vapeur atteint et a fortiori dépasse la pression totale régnant dans l'enceinte d'opération. Dans notre cas, les corps qui distillent doivent donc avoir une pression de vapeur égale ou supérieure à 2×10^{-3} torr, puisque tous les essais, excepté D 1, ont été effectués à cette pression. C'est bien le cas pour le traitement du carbure de calcium pur (essai D 0), où la pression de vapeur Ca au-dessus de ce composé est de 5×10^{-3} torr à 1050°C , et l'on observe un début de distillation.

On peut déduire de ces remarques, que dans nos essais, lorsqu'un corps distille, sa pression de vapeur doit être égale ou supérieure à 2×10^{-3} torr. Ainsi dans le système $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$, à 850°C déjà, la pression de vapeur de "Ca dissous" est sans doute plus grande que 2×10^{-3} torr pour une teneur en CaC_2 initiale de 16.2 % molaire (essai D 2). A 1050°C , le calcium distillé dans les mêmes conditions de pression et durée, correspond à 57-59 % du calcium théorique (essais D 5 et D 6) pour de relativement fortes concentrations de CaC_2 ou à 100 % lorsque la solution initiale est diluée (essai D 7). Avec les mélanges $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$ riches en carbure de départ, la distillation s'arrête pratiquement avec l'épuisement de CaCl_2 dans la nacelle, si bien qu'il reste du CaC_2 pur dans le résidu, à côté du carbone libre, si la température de l'essai est suffisante. Le rendement en calcium distillé est également important à une température intermédiaire, même avec une durée de l'opération plus courte (essais D 3 et D 4).

On voit, donc, que la pression de vapeur de Ca dans les mélanges $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$ est beaucoup plus faible que celle du Ca pur et plus grande que celle du Ca dans CaC_2 pur. Cela confirme, si besoin était, qu'il ne s'agit pas d'un mélange de deux corps purs. Le chlorure de calcium n'agit pas uniquement en tant que catalyseur de la dissociation du carbure en solution, mais il exerce un effet dissociant sans doute par l'affinité qu'il a pour le métal calcium.

On constate une différence notable des vitesses de distillation entre les deux systèmes étudiés. Avec les mélanges $\text{CaCl}_2\text{-Ca}$,

la distillation est complète à 1050°C en une heure (D 10) et de l'ordre de 81 % après 30 minutes (D 9). Avec les mélanges CaCl_2 - CaC_2 de composition molaire semblable (D 6), on a moins de 60 % du calcium qui distille en cinq heures et demie. La même différence apparaît si l'on compare les essais D 2 et D 8 à 850°C . La distillation n'a probablement qu'un faible effet sur l'équilibre de la dissociation du carbure de calcium en solution, car CaCl_2 distille en même temps que le Ca formé ; c'est probablement la cinétique de la dissociation qui contrôle le processus dissociation-distillation.

2.3. Electrolyses des mélanges CaCl_2 - CaC_2

Nous avons procédé à une série d'essais d'électrolyse sur des mélanges CaCl_2 - CaC_2 de concentration convenable dans un domaine de température tel qu'ils soient entièrement liquides et que leur évolution soit suffisamment lente ; ils sont exposés et discutés dans ce chapitre.

Nous avons, en outre, tenté d'appliquer la chronopotentiométrie à ce système électrochimique, afin de voir plus clair dans les mécanismes de décharge de l'ion C_2^{-2} ; ces essais effectués avec des anodes d'iridium ou de graphite pyrolytique n'ont malheureusement pas été concluants.

En effet, on obtient un certain nombre de paliers peu reproductibles dont nous n'avons pu donner une interprétation satisfaisante. Cette complexité des phénomènes provient de diverses raisons, parmi lesquelles on peut mentionner :

CaC_2 se dissocie dans CaCl_2 liquide en carbone et calcium ; ce dernier, à l'état de "Ca dissous", migre par convection et diffusion vers l'anode. On peut avoir dans ces conditions un palier d'oxydation du métal ; c'est probablement le premier palier observable.

En outre, il y a toujours, en dépit des précautions prises, un peu de CaO dans ce milieu de l'ordre de 0.5 % en poids. On a donc les anions suivants : C_2^{-2} , O^{-2} et Cl^{-} dans leur ordre normal de décharge. Cependant, avec l'anode en graphite ou avec l'anode

en iridium recouverte de graphite, le potentiel de décharge des ions oxygène peut être abaissé d'environ 1 V par suite de la réaction d'oxydation du carbone par l'oxygène. Les ions Cl^- se déchargent de toute manière en dernier, ce que les chronopotentiogrammes ont clairement démontré.

C'est à cause de ces différentes raisons que le dépouillement des courbes n'a pas abouti à des résultats véritablement utilisables. En revanche, les mesures chronopotentiométriques effectuées dans CaCl_2 pur nous ont permis, à partir du palier de l'oxygène, de calculer la teneur en chaux de notre produit de départ qui est en parfait accord avec les résultats de l'analyse chimique.

Il est fait état ci-dessous des observations et résultats d'électrolyses à intensité constante sur les mélanges liquides CaCl_2 - CaC_2 .

2.3.1. Appareillage

Nous avons employé le four haute fréquence décrit lors de la synthèse du carbure de calcium (cf. 2.1.1.) dont le couvercle supérieur a été convenablement modifié pour permettre le passage de tiges en fer de 3 mm de diamètre servant à amener le courant aux électrodes ; l'isolation électrique et l'étanchéité des passages sont assurées par des gaines en téflon de même diamètre qui permettent, en outre, de faire coulisser les tiges pour placer les électrodes au niveau désiré. L'extrémité inférieure des amenées de courant sont filetées de manière à pouvoir visser les électrodes.

Le creuset contenant le mélange liquide est en acier doux, de forme cylindrique (32 mm diamètre interne, 60 mm hauteur) ; il peut servir éventuellement de cathode.

L'anode est constituée par une barre cylindrique en acier doux de 5 mm de diamètre disposée au centre du creuset. Autour de l'anode a été placé un diaphragme cylindrique de 20 mm de diamètre, fermé à la base, fabriqué avec de la toile de tamis en acier de 80 microns d'ouverture ; il est fixé et isolé de la même manière

que les amenées de courant. Ce diaphragme était destiné à séparer le compartiment anodique du reste du bain afin d'éviter tout passage de carbone déposé sur cette électrode dans le compartiment cathodique et d'autre part d'empêcher la diffusion du calcium métallique de la cathode vers l'anode.

Lors de la première électrolyse "exploratoire", nous avons opéré sans diaphragme et utilisé deux plaques identiques en acier doux de 1 mm d'épaisseur et 10 mm de largeur comme électrodes. Les deux montages sont schématisés sur la figure 25.

Le circuit d'électrolyse comprend la cellule d'électrolyse, une source de courant continu à réglage manuel par un rhéostat, un ampèremètre étalonné, un voltmètre électronique et un compteur de quantité d'électricité (fig. 26).

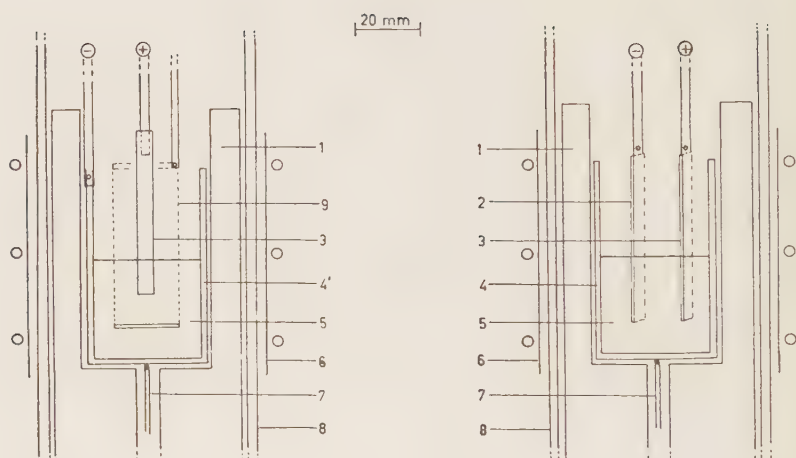


Fig. 25.- Schéma des montages d'électrolyse. 1) briques; 2) cathode; 3) anode; 4) creuset; 4') creuset (cathode); 5) électrolyte; 6) inducteur H.F.; 7) thermocouple; 8) encadrement; 9) échelle.

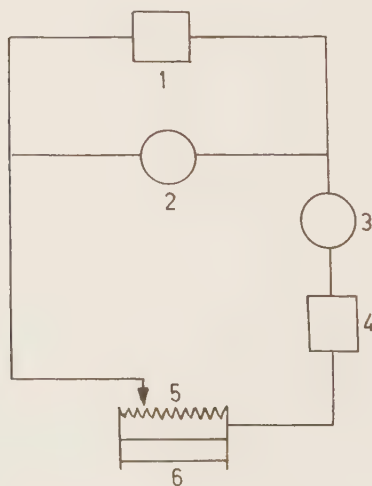


Fig. 26.- Circuit d'électrolyse. 1) cellule; 2) volt-mètre; 3) ampère-mètre; 4) compteur Ah; 5) rhéostat; 6) redresseur à courant.

2.3.2. Mode opératoire

Les bains ont été préparés par pesée des substances dans la boîte à gants, directement dans le creuset d'électrolyse. Celui-ci était placé dans le four, sous un courant d'argon, et l'enceinte était purgée en faisant d'abord le vide puis en introduisant l'argon.

Une fois la température atteinte, l'anode et le diaphragme étaient immergés dans le bain à la profondeur désirée et cette température maintenue pendant 20 minutes pour stabiliser et homogénéiser le mélange avant de faire passer le courant d'électrolyse. Pendant l'expérience, l'argon circule dans l'enceinte et barbote à la sortie dans une solution de KI.

A la fin du temps prévu, l'anode était remontée, le courant arrêté et l'enceinte refroidie sous argon. On procédait alors à l'examen et aux analyses du dépôt anodique et du bain.

2.3.3. Résultats

Première électrolyse "exploratoire"

Conditions :

Bain : 1.540 g CaC_2

23.620 g CaCl_2 (10.1 % mole CaC_2)

Température : 830°C

Densité de courant moyenne : 0.5 A/cm^2

On enregistre d'abord les "courbes" tension-courant en imposant différentes intensités et en notant pour chacune d'elles la tension aux bornes après une période de stabilisation (figure 27). On observe d'abord une montée régulière de la tension avec l'intensité, puis à 1 A environ, la stabilisation de la tension jusque vers 2.4 A. A ce moment, on note, avec l'augmentation de l'intensité, une régression de la tension à 1.8 V pour 3 A (période 1). On a procédé alors à une diminution de l'intensité et on obtient pratiquement une droite (période 2). A ce point, on augmente à nouveau l'intensité (période 3) et il en résulte quasiment une droite.

On poursuit l'électrolyse à intensité constante de 2.4 A (période 4) ; la tension qui était au début d'un volt baisse lentement jusque vers 0.85 V.

La régression de la tension lors de la période 1 indique probablement un changement de la réaction d'électrode (anode). Ce phénomène n'apparaît plus ou est très amoindri lors de la diminution (période 2), puis de l'augmentation de l'intensité (période 3).

Cette étude n'a pas été poussée suffisamment loin pour que nous puissions préciser davantage à quels phénomènes il faut attribuer ces résultats.

A l'arrêt de l'électrolyse, après environ 50 minutes d'opération, le compteur de quantité d'électricité indique une consommation de 1.66 Ah. Il est à noter, dans cet essai, que la quantité totale d'électricité employée est en excès de quelque 29 % sur la quantité théorique nécessaire pour décomposer le CaC_2 de départ, en admettant un échange de 2 électrons par mole de CaC_2 .

Nous n'avons observé, dans ces conditions, ni dégagement de chlore, ni attaque du fer de l'anode. Celle-ci sort du creuset enrobée d'un dépôt de carbone imprégné de bain. Quelques petits cratères visibles à la surface de ce carbone sont dus probablement à un dégagement d'oxygène sur cette électrode ; l'analyse chimique du bain montre, en effet, une teneur en chaux de l'ordre de 1 % en poids.

Le diagramme des rayons X du carbone ainsi déposé présente les raies principales du graphite (carte ASTM 22-1069), ce qui nous indique que le carbone provenant de la décharge de l'ion C_2^{-2} cristallise sous cette forme mais d'une façon imparfaite.

Le bain dans le creuset est constitué de CaCl_2 et de Ca métallique, avec en surface quelques particules de carbone. Nous n'avons pas détecté d'acétylène dans les gaz d'hydrolyse.

Les quantités de carbone et de calcium trouvées par l'analyse sont, respectivement :

C (graphite) : 0.386 g à l'anode

Ca : 0.973 g dans le bain

Considérant la quantité d'électricité passée, les pertes inévitables tant en C qu'en Ca et le poids insuffisant du CaC_2 de départ, nous n'avons pas jugé utile de calculer les rendements en courant. Le bilan de l'opération calculé à partir de CaC_2 de départ qui a été complètement consommé donne 67 % de C retrouvé et 101 % de Ca.

Le manque de carbone peut s'expliquer par une carburation électrochimique de l'anode (2) et par la décharge d'ions O^{-2} avec oxydation d'une partie du carbone déposé à l'anode. Dans les deux cas, la réaction cathodique de réduction des ions Ca^{+2} est toujours la même.

A l'épuisement du CaC_2 , après passage de 1.29 Ah, la réaction attendue devrait être la décomposition de CaCl_2 avec décharges de Ca et de Cl_2 aux électrodes. En fait, en tout cas durant le temps de nos électrolyses, il n'en est rien. Nous attribuons ce résultat au fait qu'une partie du Ca déposé à la cathode se dissout dans le bain et atteint d'une manière ou d'une autre l'anode où il est immédiatement oxydé. On a un cycle du Ca : dépôt à la cathode, migration à l'anode et oxydation à l'anode. La tension d'équilibre de cette réaction, si elle n'est accompagnée d'aucune autre, devrait être nulle. Cela a été confirmé en électrolysant, dans des conditions similaires, une solution 2.5 % mole de Ca dans le CaCl_2 : on retrouve à la fin de l'expérience pratiquement tout le métal de départ et on n'observe pas de dégagement gazeux sur l'anode ni d'attaque du fer de cette électrode. Dans les mêmes conditions d'opération, l'électrolyse du solvant pur CaCl_2 montre une forte attaque de l'anode et le dépôt de fer métallique sur la cathode avec des rendements en courant de l'ordre de 95 - 105 %.

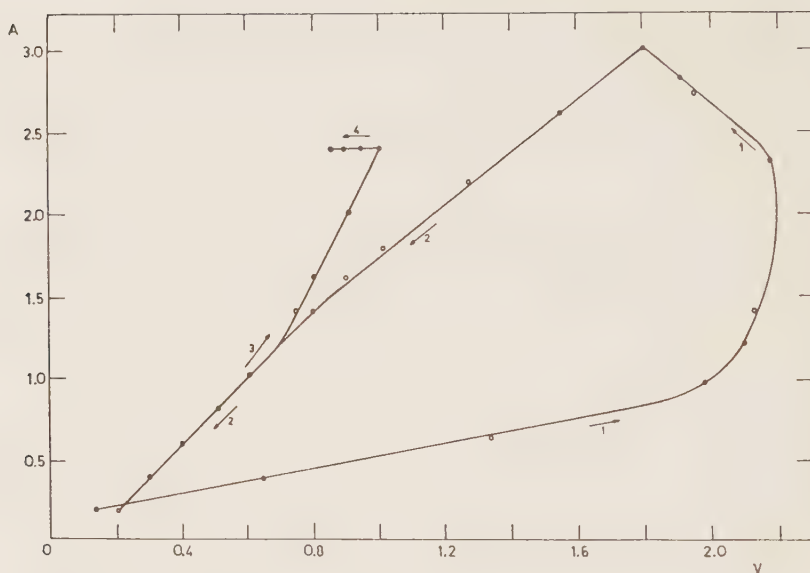


Fig. 27.- Electrolyse "exploratoire". Courbe courant-tension aux bornes.

Deuxième électrolyse

Conditions :

Bain : 1.330 g CaC_2

23.620 g CaCl_2 (7.6 % mole CaC_2)

Température : 830°C

Densité de courant anodique imposée : 0.56 A/cm^2

Anode centrale ; creuset comme cathode

Le courant imposé était constant et égal à 1 A ; la tension mesurée aux bornes diminue pendant l'électrolyse de 2.4 V au début à 2.0 V à la fin. Après environ une heure d'électrolyse, le compteur de quantité d'électricité indique que 1.012 Ah ont été consommés.

On n'a pas observé de dégagement gazeux, chlore ou oxygène, au cours de cette électrolyse ; la tige en acier servant d'anode

n'est pas attaquée, quoique moins lisse qu'au départ. Le diagramme de rayons X du carbone déposé sur cette électrode montre qu'il s'agit, comme précédemment, de la forme graphitique.

Le bain restant dans le creuset contient, outre le CaCl_2 , du calcium métallique et le carbure de calcium non décomposé et ceci des deux côtés du diaphragme de séparation ; la couche de carbone à la surface du bain et vers les bords du creuset ne montre aucune raie de diffraction des rayons X ; il s'agit probablement de carbone provenant de la décomposition chimique du carbure de calcium en solution.

Les quantités de C et Ca trouvées par l'analyse sont :

C (graphite) : 0.340 g à l'anode

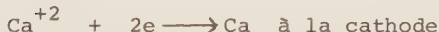
Ca : 0.775 g dans le bain

C (amorphe) : 0.008 g dans le bain

Le rendement en courant calculé sur la base des réactions :



et



sont, respectivement 75 et 102 %.

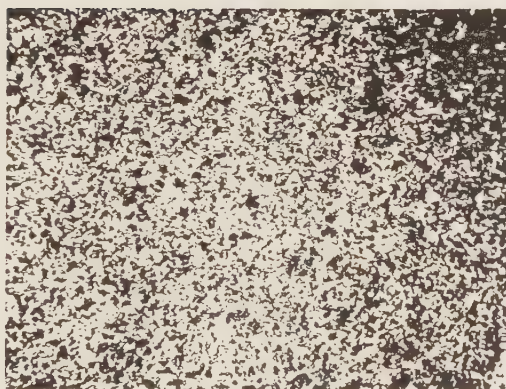
Nous avons procédé à l'examen micrographique de l'anode, légèrement polie et attaquée par HNO_3 4 % dans l'alcool (15 secondes). Les micrographies montrent une concentration plus importante de carbone par rapport à un témoin du même acier (figure 28).

Ces essais d'électrolyses ont confirmé que les réactions d'électrode dans ces solutions sont l'oxydation des ions C_2^{-2} à l'anode et la réduction des ions Ca^{+2} à la cathode ; la forme graphitique du carbone obtenu est un argument en faveur de la décharge directe des ions C_2^{-2} . La décomposition chimique de CaC_2 en ses éléments, superposée à la dissociation en ses ions, ainsi que les phénomènes secondaires comme la carburation électrochimique de l'anode en acier, rendent compte de la complexité des processus aux électrodes et sont à l'origine probablement de l'instabilité de la tension au cours du temps et du rendement en C anodique inférieur à 100 %.

Il n'est pas facile de comparer ces résultats avec les travaux précédents d'électrolyses dans ce milieu de Morris et Harry (1) et Hawkes et Morris (3) qui ont employé des densités de courant beaucoup plus faibles que la nôtre ; d'autre part, ces auteurs avaient dans leurs bains de départ un excès de calcium métallique, solde de la synthèse in situ du CaC_2 à partir de ses éléments et ils ont fréquemment utilisé des cellules d'électrolyse constituées de creusets en nickel ainsi que des diaphragmes en nickel ; or on a vu (cf. 2.2.1.1.), les inconvénients que présente ce métal dans ce milieu. Notons cependant, que les rendements en courant de carbone anodique sont du même ordre de grandeur pour des températures de travail autour de 800°C .



acier témoin



acier anode

Fig. 28.- Micrographies 100 X (Nital 4 % , 15 sec.);
carbone noir.

3. Résumé et conclusions générales

Dans cette étude, nous nous sommes tout d'abord efforcés de préparer les constituants du système $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$ dans un état de pureté aussi parfait que possible. La plupart des chercheurs qui ont effectué des travaux dans ce domaine sont partis de CaC_2 technique qui contient beaucoup d'impuretés, principalement de la chaux, c'est ce qui explique certainement en grande partie les divergences, d'une part entre eux et, d'autre part, avec nos propres résultats. Nous avons été ainsi amenés à mettre au point des méthodes d'analyses très sûres pour le contrôle rigoureux de ces produits.

Nous avons préparé le carbure de Ca par synthèse directe à partir de ses éléments ; ce produit titrait toujours plus de 98 % et souvent même plus de 99 % ; la seule impureté notable était la chaux hydratée. Nous avons alors procédé à une analyse thermique différentielle de ce produit. Cela nous a permis entre autres de déterminer la température et la variation d'enthalpie de la transformation allotropique $\text{CaC}_2\text{I} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{IV}$ avec une précision plus élevée que celle des valeurs de la littérature.

Dès les premiers essais d'analyse thermique du système $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$, on s'est aperçu qu'il évoluait et cela d'autant plus rapidement que la température était plus élevée ; il se transforme en un système ternaire $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2\text{-Ca}$. Cela provient d'une interaction importante entre le Ca métallique et le CaCl_2 fondu qui déplace l'équilibre de dissociation thermique de CaC_2 du côté de la séparation des éléments.

Le programme tel que selon nous il découlait logiquement de ces premiers résultats était le suivant :

- 1) Etude comparative de la dissociation thermique du CaC_2 pur et en solution dans CaCl_2 .

Ces essais ont confirmé que CaC_2 se dissocie davantage et plus rapidement lorsqu'il est dissous dans CaCl_2 que lorsqu'il est pur. On a montré que la transformation des mélanges de ce système est d'autant plus importante que la température est plus élevée, la durée de chauffage plus longue et la concentration de départ

en CaC_2 plus faible. Nous avons pu ainsi déterminer les conditions dans lesquelles les mélanges peuvent être étudiés sans évolution trop gênante.

2) Etude du système CaCl_2 - CaC_2 , non évolué.

Nous avons établi ce diagramme, sans jamais dépasser la température de 800°C et en maintenant le moins longtemps possible les mélanges à cette température.

On a ainsi déterminé un eutectique CaCl_2 - CaC_2 à 745°C à 8 % moles de CaC_2 et délimité le domaine entièrement liquide au-dessus du liquidus ; celui-ci présente un intérêt pratique notamment pour les essais d'électrolyse. On note que le liquidus riche en sel de ce diagramme est en désaccord avec les données de Maillot et Morris (54) et que celui saturé en CaC_2 ne correspond pas aux résultats de solubilité trouvés par Gentaz et col. (56, 57). Il est probable que la chaux présente en quantité importante dans le carbure utilisé par ces auteurs, soit la cause principale de ces désaccords ; outre le fait qu'on a affaire à un système ternaire, il est vraisemblable que la stabilité thermique de CaC_2 est renforcée par la présence de la chaux. C'est en tout cas les conclusions des travaux de Geiseler et Winkler (80).

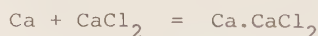
3) Etude du système CaCl_2 -Ca.

Le système binaire CaCl_2 - CaC_2 tend vers un ternaire CaCl_2 - CaC_2 -Ca. L'étude du système CaCl_2 -Ca était donc nécessaire pour avoir des informations sur l'évolution des mélanges étudiés. Le système CaCl_2 -Ca a été examiné jusqu'à 900°C par ATD et le diagramme d'équilibre établi dans le domaine de compositions de 0 à 100 % mole Ca. La mise en solution du métal dans CaCl_2 fondu est certainement un phénomène exo ; il faut d'ailleurs attribuer à l'énergie mise en oeuvre lors de cette opération, les véritables causes de la dissociation de CaC_2 dans ce milieu ; la dissociation s'arrête lorsque pour la température considérée, le bain est saturé en Ca métallique. L'affinité du chlorure de calcium pour le métal calcium ne peut s'expliquer que par une interaction exergonique et exothermique : solvation, association ou formation d'un composé stable.

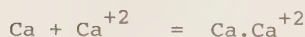
4) Distillation dans le vide des mélanges $\text{CaCl}_2\text{-Ca}$ et $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$

Cette technique importante n'avait, à notre connaissance, jamais été mise en oeuvre pour l'étude de ces systèmes ; elle est cependant susceptible de fournir des informations particulièrement intéressantes sur la structure de ces solutions. Les résultats des distillations sous vide que nous avons effectuées ont confirmé clairement l'hypothèse que le métal distille, associé au solvant, déjà à 850°C . Il a été ainsi possible de confirmer que la pression de vapeur du Ca dans les mélanges $\text{CaCl}_2\text{-Ca}$, donc son activité, était nettement inférieure à celle du métal pur ; dans le système $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$, la pression de vapeur du Ca se situe entre celle du métal et celle en équilibre sur CaC_2 pur.

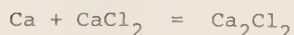
Plusieurs théories ont été proposées quant à la nature des solutions des métaux dans les sels fondus ; il est vraisemblable d'ailleurs que l'on n'a pas affaire dans tous les cas, aux mêmes phénomènes. En ce qui concerne les solutions de Ca dans CaCl_2 , des modèles différents et même opposés ont été avancés, d'une part par Dosaj, Aksararan et Morris (78) et par Dworkin, Bronstein et Bredig (73, 81) d'autre part. Nos propres résultats ne permettent pas de trancher d'une manière définitive. Toutefois, l'examen du liquidus riche en CaCl_2 montre que le nombre de particules formées par atome de métal en solution est égal à 1, sauf aux très faibles concentrations de calcium où il approche 2. En accord avec cela et les observations précédentes, nous proposons le modèle de dissolution du calcium sous la forme d'atomes fortement solvatés par CaCl_2 , ce qui peut indifféremment se représenter par



ou



ou



ou



La différence entre un atome solvaté ($\text{Ca}.\text{Ca}^{+2}$) et le cation polyatomique (Ca_2^{+2}) nous semble purement formelle et n'a pas de

signification précise : on peut concevoir une différence dans la force d'interaction entre l'atome neutre et le cation du solvant. Aux très faibles teneurs en Ca, on peut envisager la dissociation des espèces Ca_2^{+2} selon un équilibre



autrement dit,



Il est bien évident que l'absence d'un sous-halogénure de calcium à l'état solide n'exclut pas la formation de l'ion monovalent dans la solution à température élevée.

Quelle que soit la nature exacte du calcium dans le chlorure de calcium liquide, sa présence dans ces mélanges leur confère un pouvoir de réduction intéressant notamment pour la réduction de composés de métaux de préférence plus nobles que Ca dans les conditions de l'opération.

Les propriétés réductrices du CaC_2 pur sont essentiellement dues au Ca libéré par dissociation thermique. La variation d'énergie libre d'une réaction de réduction avec CaC_2 est égale à celle avec Ca à laquelle il faut ajouter la variation d'énergie libre de dissociation du carbure à la température considérée. On voit dès lors l'avantage du point de vue énergétique de faire intervenir des solutions comme $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$ à la place de CaC_2 solide dans des procédés de réduction proposés avec CaC_2 , par exemple dans la réduction du chlorure de magnésium ou de la dolomie calcinée pour l'obtention du Mg.

5) Essais d'électrolyse.

Nous avons procédé à des électrolyses de mélanges $\text{CaCl}_2\text{-CaC}_2$ dans le domaine où le système est entièrement liquide et à une température suffisamment basse pour que l'évolution soit négligeable durant l'opération. Comme on pouvait raisonnablement s'y attendre, on obtient, en tout cas au début de l'essai, uniquement une décharge de l'anion C_2^{2-} et du cation Ca^{2+} . Par la suite le "Ca dissous", le passage à l'anode d'une partie du métal déposé à la cathode et la présence accidentelle d'ions O^{2-} due principalement

à CaO , perturbent l'électrolyse. On a relevé à ce sujet que le C déposé à partir des ions C_2^{2-} présente aux rayons X les principales raies du graphite. On ne retrouve pas cette forme cristallisée du carbone lors de la dissociation thermique de CaC_2 , ni à la cathode lors de l'électrolyse de carbonates alcalins fondus.

L'effet dissociant du CaCl_2 ou d'autres halogénures sur CaC_2 , a trouvé des applications. Ainsi, l'adjonction de CaCl_2 ou de CaF_2 , lors de la fabrication industrielle de la cyanamide calcique par le procédé Frank-Caro, a permis d'abaisser la température de fixation de l'azote de quelques 300-400 degrés et d'augmenter la vitesse de la réaction (82). Ces halogénures sont couramment considérés ici comme fondants ou comme catalyseurs. Il semble cependant plus vraisemblable qu'il faille attribuer au pouvoir dissociant des halogénures de Ca sur CaC_2 , le rôle accélérateur de ces composés dans ce procédé de fabrication.

Références

- 1) D.R. Morris et J.R. Harry, Proc. 2nd. Conf. Ind. Carbon and Graphite, London 1965, p.36 (Pub. 1966).
- 2) A. Bonomi et col., J. Appl. Electrochemistry, 1976, 6, 59.
- 3) G.L. Hawkes et D.R. Morris, Trans. Met. Soc. AIME, 1968, 242, 1083.
- 4) D.R. Morris et col., J. Electrochem. Soc., 1973, 120, 570.
- 5) Péchiney Compagnie de produits chimiques et électrométallurgiques. Brit. 773.940, 1 mai 1957.
- 6) E.A. Sirchenko, Byull. Tsvetnoi Met. 1958, 7, 18 (C.A. 55-2400 a).
- 7) H. Kawahara, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1944, 47, 322 (C.A. 42-6994 f).
- 8) G. Gentaz et G. Bienvenu. Battelle Memorial Institute. Ger. Offen. 2.044.402, 18 mars 1971, appl. 2 sept. 1970.
- 9) H. Dewet Erasmus. Union Carbide. U.S. 2.814.561, 26 nov. 1957.
- 10) F. Wöhler, Liebigs Ann. Chem., 1862, 124, 220.
- 11) H. Moissan, Ann. Chimie Phys., 1899, 28, 335.
- 12) Gmelin, "Handbuch der anorg. Chemie", Syst. Num. 28, 8.Auf., Verlag-Chemie (Neinheim, 1961).
- 13) a) J. Cutberth, R.L. Faircloth et col., Proc. Brit. Ceram. Soc., 1967, 8, 155.
b) R.L. Faircloth et col., J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, 29, 311.
- 14) a) M. v. Stackelberg, Z. Electrochem., 1931, 37, 542.
b) M. v. Stackelberg, Z. Phys. Chem., 1934, 27 B, 53.
- 15) J. Schmidt, Z. Electrochem., 1934, 40, 170.
- 16) M. Atoji et col., J. Chem. Phys., 1959, 31, 332.
- 17) O. Ruff et E. Foerster, Z. anorg. allgem. Chem., 1923, 131, 321.
- 18) G. Flusin et C. Aall, Compt. Rend., 1935, 201, 451.
- 19) R. Juza et col., Z. anorg. allgem. Chem., 1961, 311, 62.
- 20) H.H. Franck, M.A. Bredig et col., Z. anorg. allgem. Chem., 1937, 232, 61 et 75.
- 21) C. Aall, Thèse (Grenoble 1938).
- 22) E. Schlumber, Z. angew. Chem., 1926, 39, 213.
- 23) C.H. Warren, Amer. J. Sci., 1921, 2, 120.

- 24) U. Dehlinger et col., Z. Krist., 1926, 64, 296.
- 25) M. Atoji, J. Chem. Phys., 1971, 54, 3514.
- 26) R. Nast et W. Pfab, Z. anorg. Allgem. Chem., 1957, 292, 287.
- 27) M.A. Bredig, Z. anorg. allgem. Chem., 1959, 298, 255.
- 28) M. v. Stackelberg, Z. phys. Chem., 1930, 9 B, 437.
- 29) M. Atoji, J. Chem. Phys., 1961, 35, 1950.
- 30) M.A. Bredig, J. Phys. Chem., 1942, 46, 801.
- 31) a) N-G. Vannerberg, Acta Chem. Scand., 1961, 15, 769.
b) N-G. Vannerberg, Acta Chem. Scand., 1962, 16, 1212.
- 32) W. Borchert et M. Röder, Z. anorg. allgem., Chem., 1959, 302, 253.
- 33) M.A. Bredig, Z. anorg. allgem. Chem., 1961, 310, 338.
- 34) R. Schroder et col., Chem. Tech., 1973, 25, 159.
- 35) K.K. Kelley, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1941, 33, 1314.
- 36) G.E. Moore, Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 1292.
- 37) K.K. Kelley, Bull. U.S. Bur. Mines 476 (1949).
- 38) E.G. Airapetyants et col., Zh. Prikl. Khim., 1967, 40, 443
(C.A. 66-106647 u).
- 39) M.F. Ancey-Moret et col., Mém. Sci. Rev. Mét., 1973, 70, 301.
- 40) I. Barin et O. Knacke, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag (Berlin 1973).
- 41) Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen", 6. Auf., Springer-Verlag (Berlin 1962).
- 42) JANAF "Thermochemical Tables" NBS-37, 2nd. Ed. (Washington 1971).
- 43) A.S. Dworkin et A.M. Bredig, J. Phys. Chem., 1963, 67, 697.
- 44) G.J. Janz, "Molten Salts Handbook", Academic Press (London 1967).
- 45) K. Grojtoheim et col., Trans. Faraday Soc., 1971, 67, 640.
- 46) H.H. Emons et col., Z. anorg. allgem. Chem., 1972, 394, 271.
- 47) D.L. Hildenbrand et col., J. Phys. Chem., 1963, 67, 2231.
- 48) E. Briner et N. Gagnaux, Helv. Chim. Acta, 1948, 31, 556.
- 49) H. Feschotte-Ostertag, Ann. Chim. (Paris), 1961, 6, 791.
- 50) E. Rinck, Ann. Chim., 1932, 18, 455.
- 51) A. Guntz et G. Benoit, Compt. Rend., 1923, 176, 970.
- 52) H.J. Krase et J.Y. Yee, J. Am. Chem. Soc., 1924, 46, 1358.
- 53) W.A. Barber et C.L. Sloan, J. Phys. Chem., 1961, 65, 2026.
- 54) J.F. Maillot et D.R. Morris, Can. J. Chem., 1972, 50, 839.
- 55) C. Aksaranan, V. Dosaj, D.R. Morris et col., Can. J. Chem., 1971, 49, 2014.

- 56) C. Gentaz, G. Bienvenu et col., Rev. Int. Hautes Temp. Réfract., 1973, 10, 161.
- 57) G. Bienvenu, C. Gentaz et col., Rev. Int. Hautes Temp. Réfract., 1974, 11, 61.
- 58) F.J. Salzano et col., Nuclear technology, 1971, 10, 335.
- 59) C. Aksararan et D.R. Morris, J. Appl. Electrochemistry, 1972, 2, 309.
- 60) C. Aksararan, Thèse (New Brunswick 1972).
- 61) C. Gentaz et col., Electrochimica Acta, 1976, 21, 93.
- 62) K. Winnacker et L. Küchler, "Traité de Chimie Appliquée" vol. 6, Eyrolles (Paris 1967).
- 63) W.D. Treadwell, "Quantitativen Analyse", Deuticke (Wien 1947).
- 64) R. Juza et col., Z. anorg. allgem. Chem., 1967, 352, 89.
- 65) E. Buzagh-Gère et col., Z. anorg. allgem. Chem., 1973, 400, 37.
- 66) D.L. Maricle et D.H. Hume, J. Electrochem. Soc., 1960, 107, 354.
- 67) Y. Takeuchi et col., Metallwiss. Technik, 1966, 20, 2.
- 68) H.G. McAdie dans "Thermal Analysis" vol. 1, Ed. H.G. Wiedemann (Basel 1972).
- 69) D.D. Cubicciotti et C.D. Thurmond, J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2149.
- 70) J.E. Taylor, Thèse Imperial College (London 1959).
- 71) D.T. Peterson et J.S. Hinkebein, J. Phys. Chem., 1959, 63, 1360.
- 72) L.I. Staffanson, Thèse Imperial College (London 1960).
- 73) A.S. Dworkin, H.R. Bronstein et M.A. Bredig, Discussions Faraday Soc., 1961, 32, 188.
- 74) M.A. Bredig dans "Molten Salts Chemistry" Ed. Blander, Wiley (New York 1964).
- 75) H.H. Emons et col., Z. anorg. allgem. Chem., 1963, 323, 114.
- 76) D. Ritcher et H.H. Emons, Z. Chem., 1966, 6, 407.
- 77) J.A. Van Westenburg, Diss. Abstracts, 1964, 25(2), 1129.
- 78) V. Dosaj, D.R. Morris et col., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1975, 71, 1083.
- 79) A.N. Nesmenayov, "Vapor Pressure of the Chemical Elements", Elsevier (Amsterdam 1963).
- 80) G. Geiseler et P. Winkler, Z. anorg. allgem. Chem., 1968, 362, 184.

- 81) A.S. Dworkin, H.R. Bronstein et M.A. Bredig, J. Phys. Chem.,
1966, 70, 2384.
- 82) K. Winnacker et L. Küchler, "Traité de Chimie Appliquée", vol. 3,
Eyrolles (Paris 1964).

*

*

*

